

N° d'ordre :

82

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

PAR

Pierre CHABRIER DE LA SAULNIÈRE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS CARBA-
MIQUES N-CHLORÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT *Président.*

E. DARMOIS ... }

PREVOST }

Examineurs.

PARIS

IMPRIMERIE R. FOULON

29, Rue Deparcieux, 29

1942

N° d'ordre :

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

PAR

Pierre CHABRIER DE LA SAULNIÈRE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS CARBA-
MIQUES N-CHLORÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **devant la Commission d'examen.**

MM. DUPONT *Président.*

E. DARMOIS ... }
PREVOST } *Examineurs.*

PARIS
IMPRIMERIE R. FOULON
29, Rue Deparcieux, 29
1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Professeurs honoraires. . . } M. MOLLIARD.
C. MAURAIN.

Doyen. P. MONTEL, Professeur, Théorie des Fonctions.

Doyens honoraires.	{	Léon BRILLOUIN	G. BERTRAND.	E. CARTAN.
		AUGER.	Ch. FABRY.	CAULLERY.
		DANGEARD.	Léon BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.



PROFESSEURS

Charles Pérez. . . T Zoologie.	M. Curie. . . . Physique (P. C. B.).
L. Blaringhem. . T Botanique.	G. Ribaud. . . . T Hautes températures.
G. Julia. T Analyse supérieure.	Chazy. T Mécanique analytique.
C. Mauguin. . . T Minéralogie.	Gault. Chimie (P. C. B.)
A. Denjoy. . . . T Géométrie supérieure.	Croze. Recherches physiques.
L. Lutaud. . . . T Géographie physique et géologie dynamique.	Dupont. T Théories chimiques
G. Bruhat. . . . T Physique.	Valiron. T Calcul différentiel et intégral.
E. Darmois. . . T Enseignement de Physique	Barrabé. Géologie structurale et géologie appliquée.
A. Debierne. . . T Physique générale et Radioactivité.	Millot. Biologie animale (P.C.B.)
A. Dufour. . . . T Physique (P. C. B.).	F. Perrin. . . . Théories physiques.
L. Dunoyer. . . T Chimie-Physique.	Vavon. T Analyse et mesures chimiques.
M. Javillier. . . T Chimie biologique.	G. Darmois. . . Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Henri Villat. . T Mécanique des fluides et applications.	Chatton. T Biologie maritime.
Ch. Jacob. . . . T Géologie.	Aubel. Chimie biologique.
P. Pascal. . . . T Chimie générale.	Jacques Bourcart. Géographie physique et Géologie dynamique.
M. Fréchet. . . T Calcul des probabilités et Physique Mathématique.	Mme Joliot-Curie. Physique générale et Radioactivité.
E. Esclangon. . T Astronomie.	Plantepol. . . . Biologie végétale (P.C.B.)
H. Béghin. . . . T Mécanique physique et expérimentale.	Cabannes. . . . T Recherches physiques.
Foch. T Mécanique expérimentale des fluides.	Grassé. T Zoologie. Evolution des êtres organisés.
Pauthenier. . . Physique (P. C. B.).	Prévost. T Chimie organique.
De Broglie. . . . T Théories physiques.	Bouligand. . . . Mathématiques.
Chrétien. . . . Optique appliqué.	Chaudron. . . . Chimie (P. C. B.).
Prenant. T Anatomie et Histologie comparées.	Wyart. Minéralogie.
Villey. Mécanique physique et expérimentale.	Teissier. Zoologie.
Combes. T Physiologie végétale.	Mangenot. . . . Biologie végétale (P.C.B.)
Garnier. T Application de l'analyse à la géométrie.	P. Auger. . . . Physique.
Pérès. Mécanique rationnelle.	Monnier. Physiologie générale.
Hackspill. . . . T Chimie minérale.	Piveteau. . . . Géologie.
Toussaint. . . . Technique aéronautique.	Rocard. Physique.
	H. Cartan. . . . Calcul différentiel.

Secrétaire. A. Pacaud.

Secrétaire honoraire. D. Tombeck.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR J. BOUGAULT

Pharmacien Honoraire des Hôpitaux de Paris

Membre de l'Académie de Médecine

Officier de la Légion d'Honneur

En témoignage de profond attachement.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA COUSINE MADEMOISELLE COGNARD

A MA FEMME

A MONSIEUR E. CATTELAIN

Contribution à l'étude des éthers carbamiques N-chlorés

Vers 1920, M. le Professeur BOUGAULT, faisant réagir l'hypochlorite de sodium sur le carbamate d'éthyle en milieu acétique, obtint, avec un rendement quantitatif, le N-dichlorocarbamate d'éthyle (syn : dichloroaminoformiate d'éthyle) dont la stabilité et les propriétés lui parurent remarquables.

Si les dérivés N-halogénés des éthers du monoamide carbonique ont été peu étudiés, des travaux considérables ont été effectués sur les dérivés N-halogénés d'autres classes d'amides.

Nous avons tenté d'exposer, conjointement à nos travaux personnels, l'état de la question.

GENERALITES

Le premier amide N-halogéné, le trichloracétamide chloré $\text{CCl}_3\text{CONHCl}$, a été décrit, en 1846, par CLOEZ (1) qui l'obtint en faisant agir le chlore sur l'amide de l'acide trichloracétique. Cet auteur prépara le sel de potassium de cet amide mais son attention ne fut pas attirée plus longtemps sur cette réaction nouvelle qu'il ne chercha pas à généraliser.

En 1881, HOFMANN (2), faisant réagir une molécule de brome sur deux molécules d'acétamide en présence d'alcali, obtint l'acétylméthylurée comme produit principal de la réaction :



Ce résultat imprévisible conduisait à admettre qu'une molécule d'acétamide, après avoir subi l'action oxydante du brome, s'isomérisait avant de se condenser avec une autre molécule d'acétamide.

HOFMANN chercha à isoler les produits intermédiaires qu'il prévoyait entre l'amide et l'éther isocyanique. Il isola seulement les dérivés halogénés des amides R.CO.NHX qu'il prépara en grand nombre.

A la suite d'HOFMANN, HOOGEWERF et VAN DORP (3), VAN

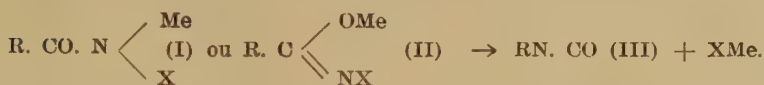
(1) CLOEZ. Ann. Chim. Ph., 1846 (3) — 17 — 297.

(2) HOFMANN. Ber., 1882 — 15 — 752 et 1884 — 17 — 1046.

(3) HOOGEWERF et VAN DORP. Rec. Pays-Bas, 1886 — 5 — 252 et 1888 — 7 — 292.

DANN et ABERSON (1), TITHERLEY (2) étudièrent cette curieuse réaction sans en découvrir le mécanisme.

En 1910, MAUGUIN (3) résolut la question jusqu'au seuil de la transposition en isolant, à l'état pur, un terme intermédiaire déjà entrevu par de nombreux auteurs, le sel alcalin des amides N-monohalogénés. Il montra que ces sels peu stables auxquels on peut attribuer l'une des formules tautomères I et II se scindent avec une grande facilité en halogénure alcalin et isocyanate (III) :



La fin de la réaction d'HOFMANN se conçoit alors aisément : WURTZ ayant montré que les éthers isocyaniques se combinent à l'ammoniaque pour donner les urées substituées R. NH. CO. NH², en fixant de même les éléments d'un amide, on obtient les urées disubstituées d'HOFMANN :



Depuis les travaux de MAUGUIN, il ne semble pas que la question ait progressé et l'on peut dire que le radical hypothétique R. CO-N< évolue vers sa forme stable R-N-CO suivant des voies encore inconnues ou d'après un processus que les représentations symboliques en usage ne permettent pas de représenter.

CONSEQUENCES DE LA REACTION D'HOFMANN :

HOFMANN signala les principales applications de sa remarquable observation. Elles découlaient de la nature des corps susceptibles de prendre naissance au cours de cette réaction.

(1) VAN DANN et ABERSON. Rec. Pays-Bas, 1900 — 19 — 318.

(2) TITHERLEY. J. Chem. Soc., 1902 — 79 — 393.

(3) MAUGUIN. Thèse de Doctorat ès-sciences physiques « Les Amides bromées sodées, leur rôle dans la transposition d'Hofmann », Paris, 1910.

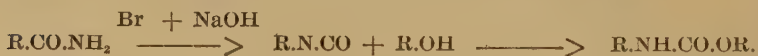
On peut, par ce moyen, réaliser la synthèse des urées substituées, mais l'on peut aussi, par action des alcalis sur les isocyanates transitoirement formés, comme le fit WURTZ lorsqu'il découvrit les amines, ou sur l'urée, obtenir l'amine avec un atome de carbone en moins que l'amide générateur :



HOFMANN (1) étendit sa réaction aux amides homologues jusqu'au stéréamide et à quelques composés aromatiques.

REACTION DE LENGFELD ET STIEGLITZ :

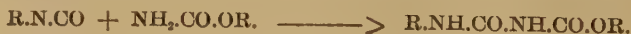
LENGFELD et STIEGLITZ (2) remplacèrent les alcalis en milieux aqueux par l'alcoolate de sodium en milieu alcoolique. Dans un tel milieu, sous l'action du brome, les amides se transposent encore et l'isocyanate formé réagit sur l'alcool pour donner un éther carbamique substitué :



La réaction de LENGFELD et STIEGLITZ, sans avoir été généralisée autant que celle d'HOFMANN dont elle dérive, a déjà été appliquée avec succès à un certain nombre d'amides et d'imides halogénés des séries grasse et aromatique.

REACTIONS DE MAUGUIN :

FOLIN (3) montra que les éthers isocyaniques sont susceptibles de réagir avec les uréthannes pour conduire aux allophanates :

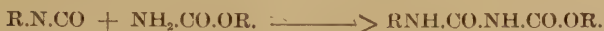


(1) HOFMANN, Ber., 1882 — 15 — 752.

(2) LENGFELD et STIEGLITZ, Am. Chem. J., 1893 — 15 — 216-504 et 1894 — 16 — 370.

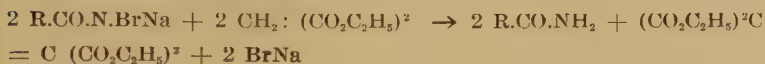
(3) FOLIN, Am. Chem. J., 1889 — 22 — 14.

MAUGUIN (1) effectua cette réaction à partir des dérivés bromés sodés des amides agissant sur les uréthannes en milieu benzénique :



Il obtint ainsi des éthers allophaniques qu'il proposa de désigner sous le nom général d'*éthers uréocarboniques*.

MAUGUIN signala encore, sans la généraliser, une condensation provoquée par les amides bromés sodés qui réagissent sur le malonate d'éthyle suivant l'équation :



La façon la plus simple d'interpréter cette réaction est d'admettre la formation intermédiaire d'éther malonique bromé sodé.

Cette interprétation est vraisemblable, puisque c'est par une condensation analogue réalisée avec l'éther malonique chloré sodé que CONRAD et GUTHZEIT (2) ont obtenu l'éther éthylène tétracarbonique.

CAS DES AMIDES COMPLEXES.

L'action des acides hypohalogénés en milieu alcalin sur les monoamides à fonction simple était en partie éclaircie et se montrait féconde en conséquences. Il restait à déterminer l'action de ces mêmes agents sur les amides à fonction complexe. Le problème est vaste et ne se trouve encore que partiellement résolu. On peut, en effet, envisager le cas des amides ayant en diverses positions de la fonction amide les différentes fonctions ou groupements que la chimie organique distingue. De même les polyamides à fonction simple ou complexe rentraient dans cette étude. On

(1) MAUGUIN (loc. cit.).

(2) CONRAD et GUTHZEIT. Liebigs Ann., 1882 — 214 — 76.

pouvait prévoir pour chaque fonction amide voisine d'un autre groupement fonctionnel une modification de la réaction d'Hofmann dont l'expérience devait révéler le sens. Un certain nombre de ces problèmes ont été résolus et l'on peut dire que toutes les théories qui en découlent se rattachent étroitement à celles qu'HOFMANN imagina après ses remarquables expériences.

Les cas suivants seront brièvement exposés : 1°) alcalamides; 2°) amides α éthyléniques et acétyléniques; 3°) amides α alcools et α cétoniques; 4°) diamides; 5°) sulfamides.

1°). — *Alcalamides.*

NORTON et TCHERNIAK (1) signalèrent, en 1878, l'existence des composés $\text{CH}_2\text{CO.NClC}_2\text{H}_5$ et $\text{CH}_2\text{CO.NBrC}_2\text{H}_5$.

STIEGLITZ (2) prépara quelques dérivés halogénés des alcalamides et établit expérimentalement que ni les alcalamides halogénés, ni les imidoéthers halogénés ne peuvent subir la transposition d'HOFMANN.

CHATTAWAY (3) et ses collaborateurs préparèrent un grand nombre d'alcalamides halogénés par action de l'hypochlorite de sodium sur l'amide en milieu bicarbonaté.

Examinant plus particulièrement la forme $\text{R CONH} \langle \text{ } \rangle$ ils montrèrent que l'halogène fixé à l'azote migre avec grande facilité de l'azote sur le noyau. Cette migration peut être spontanée ou déterminée par un léger chauffage.

2°). — *Amides α éthyléniques.*

WERMANN (4) étudia l'action de l'hypochlorite de sodium

(1) NORTON et TCHERNIAK. Bull. Soc. chim., 1878 — 30 — 106.

(2) STIEGLITZ et EARLE. Am. Chem. J., 1903 — 30 (2) 399 et 412.

(3) CHATTAWAY. J. Chem. Soc., 1899 — 75 — 1046 et 1900 — 77 — 134, 789, 800.

(4) WERMANN. Liebigs Ann., 1913 — 401 — 1.

sur quelques amides α éthyléniques. Il montra que l'on peut obtenir suivant les conditions opératoires, soit l'amide chloré, soit l'uréthane ou l'urée disubstituée.

Ainsi à partir de l'amide cinnamique, il obtint en opérant dans :

- 1) l'alcool amylique, le dérivé chloré :



- 2) l'alcool méthylique, l'uréthane :



- 3) l'alcool éthylique, l'urée disubstituée :



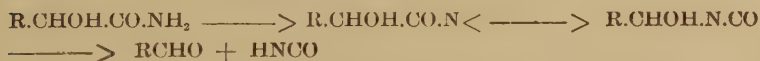
Ces réactions se conçoivent aisément, étant toutes possibles, si l'on admet que, dans un milieu donné, la vitesse de l'une est supérieure à celle des autres.

L'hydrolyse de l'uréthane obtenue à partir des amides éthyléniques conduit à l'aldéhyde saturé; WERMANN obtint ainsi certains aldéhydes difficilement accessibles par d'autres voies.

Faisant agir l'hypochlorite de sodium sur un amide acétylénique, l'amide-propiolique, RINKES obtint le nitrile benzilique, vraisemblablement par l'intermédiaire de l'amine subissant un réarrangement assez curieux :



(3°). — *Amides α -Alcool.* — En 1917, WERMANN (1) étudia l'action de l'hypochlorite de sodium sur les amides d' α -hydroxy-acides et de polyhydroxyacides ayant un hydroxyle en α de la fonction amide. Il montra d'abord que cette réaction appliquée aux amides α -alcool conduisait à l'aldéhyde à un atome de carbone de moins :



Dans certains cas, il put mettre en évidence la forma-

(1) WERMANN. Rec. Pays-Bas, 1917 — 1918 — 37 — 1.

tion d'acide cyanique en le fixant dans le milieu réactionnel à l'état d'hydrazodicarbonamide au moyen de l'hydrazine :

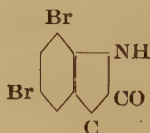


Ce fait est remarquable, puisque, jusqu'ici, l'isocyanate transitoirement formé ne se dédoublait pas de cette façon.

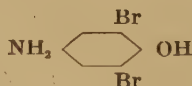
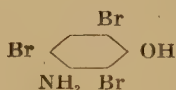
WERMANN effectua cette réaction à partir des acides obtenus par oxydation des sucres et mit au point une méthode de dégradation des sucres susceptible de rendre quelques services.

Amides phénols. — VAN DAM (1) fit agir l'hypobromite de sodium sur les amides des trois acides oxybenzoïques : l'amide o. oxybenzoïque  CONH₂ conduit, après bromuration du noyau et transposition, à l'uréthane bromé.

ou oxycarbanile dibromé



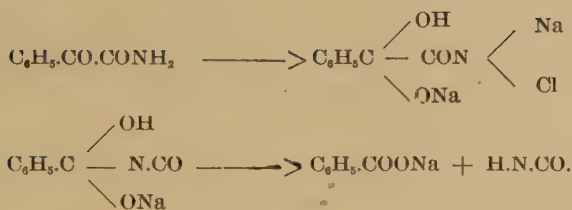
• Les autres amides m. et p. conduisent aux amines bromées :



Amides α-cétoniques. — RINKES (2), faisant agir l'hypochlorite de sodium sur l'amide phénylglyoxylique, obtint l'acide benzoïque. D'après l'auteur, les équations suivantes représentent le mécanisme de cette action :

(1) VAN DAM. Rec. Pays-Bas, 1899 — 18 — 408.

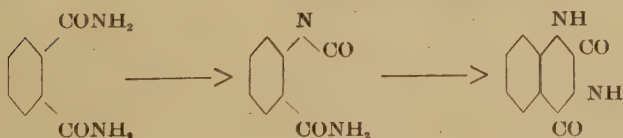
(2) RINKES. Rec. Pays-Bas, 1929 — 48 — 960.



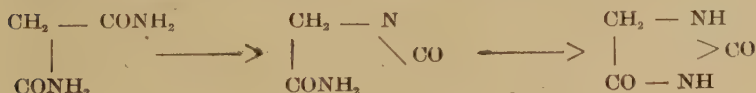
4°). — *Diamides*. — La réaction d'HOFMANN a été appliquée à un certain nombre de diamides. Suivant la position respective des deux groupements amidés, la transposition peut affecter une seule des fonctions ou les deux à la fois. Dans le dernier cas, on obtient une diamine. VAN BREUKELEWEN (1) obtint ainsi l'octométhylène diamine $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ à partir de la diamine de l'acide sébacique. $\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}\text{NH}_2$.

Lorsqu'une seule des fonctions se transpose, la réaction présente une particularité assez constante. Alors que dans la réaction d'HOFMANN deux molécules d'amides s'unissent après transposition de l'une d'elles, dans le cas de certains diamides, une fonction amide se transpose et s'unit à l'autre en formant un noyau à deux atomes d'azote.

Ainsi le phtaldiamide donne la benzoylénurée (2) ;



l'amide malonique conduit à l'hydantoïne (3) :

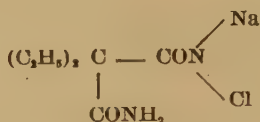


(1) VAN BREUKELEWEN. Rec. Pays-Bas, 1894 — 13 — 34.

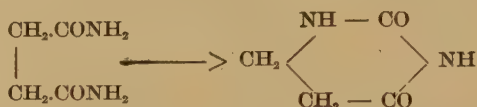
(2) HOOGEWERF et VAN DORP. Rec. Pays-Bas, 1891 — 10 — 4.

(3) WEIDEL et ROITHNER. Monatsh., 1896 — 17 — 174.

D'une façon analogue on obtient les hydantoïnes substituées; (1) il a été possible d'isoler lors de la préparation de la diéthylhydantoïne le terme intermédiaire :



L'amide succinique donne le dihydrouracile (2) :



Il est intéressant de noter que ces composés renferment tous les éléments d'un acide aminé et ceux d'une urée substituée. Ils présentent à la fois les trois modes d'enchaînement du carbone et de l'azote.

Les noyaux auxquels on peut les rattacher (noyau glyoxalique, noyau pyrimidique) sont fondamentaux dans la chimie des nucléines. Leur parenté avec les amides se trouve révélée grâce à la transposition d'HOFMANN.

Diamide de l'acide carbonique. — En 1909, CHATTAWAY (3) prépara la dichlorurée avec un rendement de 77 % en faisant passer un rapide courant de chlore dans une solution aqueuse d'urée refroidit vers -5° et tenant en suspension de l'oxyde de zinc afin de neutraliser l'acide chlorhydrique formé :



BÉHAL et DETOEUF (4) obtinrent la monochlorurée en

(1) RINKES. Rec. Pays-Bas, 1927 — 46 — 268.

(2) WEIDEL et ROITHNER (loc. cit.).

(3) CHATTAWAY. J. Chem. Soc., 1909 — 95 — 1 — 464.

(4) BÉHAL et DETOEUF. Comptes rendus, 1911 — 2 — 681.

faisant passer la quantité théorique de chlore dans une solution aqueuse d'urée refroidie vers 0°.

Ces auteurs signalent les possibilités d'oxydation, de chloruration et d'addition de la monochlorurée vis-à-vis des composés organiques mais ne donnent pas d'exemple précis.

DETOEUF (1) étudia l'action de la monochlorurée en solution aqueuse sur les corps à fonction éthylénique. Il montra que cette action peut être divisée en deux temps :

1) *Hydrolyse* :



2) *Fixation de Cl OH sur la double liaison* :



Certains laboratoires utilisent la monochlorurée préparée selon les indications de DETOEUF comme source d'acide hypochloreux.

5^d) *Sulfamides*. — En 1889, HOOGEWERF et VAN DORP (2) préparèrent le dérivé tétrabromé du benzène disulfamide : $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2.\text{N Br}_2)_2$, et le dérivé monobromé de la sulfamide quinoléine $\text{C}_8\text{H}_6\text{N.SO}_2.\text{NH Br}$, ainsi que son sel de potassium.

CHATTAWAY (3) et ses collaborateurs entreprirent l'étude de ces composés qu'ils préparèrent en grand nombre, notamment les dérivés chlorés. Ils montrèrent que les sulfamides aromatiques chlorés s'isomérisent beaucoup moins facilement que les chloramides correspondants. Ces composés sont relativement stables et peuvent être chauffés au-dessus de leur point de fusion sans se décomposer. Les composés dichlorés se dissolvent aisément dans les solutions

(1) DETOEUF. Thèse doctorat ès-sciences physiques, Paris 1920.

(2) HOOGEWERF et VAN DORP. Rec. Pays-Bas, 1889 — 8 — 173 — 201.

(3) CHATTAWAY. J. Chem. Soc., 1905 — 87 — 145.

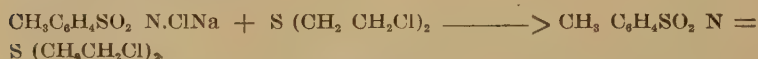
alcalines et abandonnent par refroidissement le sel correspondant. CHATTAWAY et ses collaborateurs préparèrent une centaine de dérivés de la forme :

$\text{Ar}.\text{SO}_2.\text{NCl}_2$; $\text{R}.\text{Ar}.\text{SO}_2.\text{NCl}_2$; $\text{R}.\text{Ar}.\text{SO}_2.\text{NCl}.\text{R}$; $\text{Cl}_2\text{N}.\text{SO}_2.\text{Ar}.\text{SO}_2.\text{NCl}_2$; ainsi que les sels de sodium et de potassium correspondants.

TRAUBE et REUBLKE (1) préparèrent le sulfamide chloré en traitant le sulfamide $\text{SO}_2 (\text{NH}_2)_2$ par l'acide hypochloreux.

RAPER (2) montra que les sels alcalins des sulfamides chlorés réagissent avec facilité sur certains éléments susceptibles d'acquérir deux valences supplémentaires.

Faisant réagir le sel de sodium du paratoluène sulfamide monochloré sur le sulfure d'éthyle dichloré, il obtint le composé d'addition :



MANN et POPPE (3) généralisèrent cette réaction et obtinrent des composés de la forme $\text{Ar} \text{ SO}_2 \text{ N} = \text{S} <$ qu'ils proposèrent d'appeler des *sulfilimines*.

Récemment KARASCH et PRIESTLEY (4) signalèrent que les halosulfamides du type $\text{R}.\text{SO}_2 \text{ N} \text{ Br} \text{ R}$ et les N-dibromosulfamides formaient avec certaines oléfines des produits d'addition analogues à ceux obtenus avec l'acide bromhydrique.

ETHERS DU MONOAMIDE DE L'ACIDE CARBONIQUE

Découverts par DUMAS en 1833, les éthers du monoamide de l'acide carbonique $\text{RO}.\text{CO}.\text{NH}_2$ appelés encore *éthers carbamiques* ou *uréthannes* possèdent deux atomes d'hydrogène susceptibles d'être différemment substitués.

(1) TRAUBE et REUBLKE. Ber., 1923 — 56 — 1656.

(2) RAPER : Report to the chemical warfare département may 1917.

(3) MANN et POPPE. J. Chem. Soc., 1922 — 121 — 1052.

(4) KARASCH et PRIESTLEY. J. Am. Chem. Soc., 1939 — 61 — 3425.

Ces composés peuvent notamment donner deux séries de dérivés N-chlorés : 1°) dérivés monochlorés RO.CO.NHCl ; 2°) dérivés dichlorés RO.CO.NCl_2 .

Des représentants de chacune de ces séries ont déjà été décrits.

DATTA et GUPTA (1) préparèrent quelques dérivés N-mono- et dichlorés de différents éthers carbamiques, en faisant passer un courant de chlore dans une solution aqueuse saturée d'uréthane.

LAUTENSCHLAGER (2), puis OUBEN (3) obtinrent par le même procédé les dérivés N-chlorés d'autres éthers carbamiques dont ils étudièrent l'action sur les alcools.

Ils signalèrent la possibilité d'obtenir les sels alcalins des dérivés N-monochlorés en évaporant à sec une solution aqueuse d'uréthane N-monochlorée additionnée de la quantité théorique d'alcali.

TRAUBE (4) utilisa ces sels pour préparer les dérivés N-substitués des uréthannes formés d'après l'équation :



Il prit un brevet qui ne semble pas avoir été exploité.

La méthode utilisée par ces chimistes pour préparer les dérivés N-chlorés des uréthannes ne peut servir que pour l'obtention des dérivés chlorés des carbamates solubles dans l'eau; elle conduit à des rendements variant de 50 à 80 % suivant l'uréthane choisie.

Les dérivés N-chlorés des uréthannes ont donc été relativement peu étudiés tant en ce qui concerne leur obtention que leurs propriétés.

Les recherches effectuées sur ces composés seront exposées d'après le plan suivant :

(1) DATTA et GUPTA. J. Am. Chem. Soc., 1915 — 37 — 569 et 1914 — 38 — 386.

(2) LAUTENSCHLAGER. Biochem. Z., 1919 — 96 — 82.

(3) OUBEN. J. prakt. chem., 1922 — 7 — 105.

(4) TRAUBE. D. R. P. 435-529 du 8-6-22; Fndl. 15 — 1421.

A. — PARTIE THÉORIQUE.

I. — N-DICHLOROCARBAMATES

1) *Préparation*

2) *Propriétés* : a) réactions d'addition; b) réactions de chloration; c) réactions mixtes.

II. — N-MONOCHLOROCARBAMATES

1) *Préparation*; 2) *Propriétés*

III. — SELS DES N-MONOCHLOROCARBAMATES

1) *Préparation*

2) *Propriétés* : a) réaction d'addition; b) réactions de double décomposition; c) réactions de condensation; d) réactions de déshydrogénation.

B. — PARTIE EXPÉRIMENTALE.

C. — CONCLUSIONS.

Avant d'exposer nos recherches, nous tenons à remercier les Etablissement DE LAIRE et plus particulièrement leur Directeur scientifique Monsieur DELANGE qui a bien voulu nous fournir gracieusement un grand nombre de produits chimiques utilisés au cours de cette étude.

A. — PARTIE THÉORIQUE

I. — N. DICHLOROCARBAMATES

1°) PREPARATION

On fait réagir en quantité sensiblement équimoléculaire une solution d'hypochlorite de sodium concentrée sur une solution aqueuse d'un éther carbamique acidulée par l'acide sulfurique ou acétique :



Le N-dichlorocarbamate très peu soluble précipite; les rendements sont quantitatifs, compte tenu de la solubilité du N-dichlorocarbamate dans le milieu qui est généralement inférieure à 1 %.

On peut récupérer en partie la portion dissoute dans l'eau par distillation; le N-dichlorocarbamate en solution est entraîné par les premières portions du distillat.

Bien que le produit obtenu directement soit pur, comme l'indique son titrage iodométrique, par distillation sous pression réduite on obtient un liquide jaune pâle moins coloré que le produit brut.

Les N-dichlorocarbamates de méthyle $\text{CH}_3\text{O.CO.N Cl}_2$,
d'éthyle $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.N Cl}_2$
et de β -chloroéthyle $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl.O.CO.N Cl}_2$
ont été préparés par cette méthode.

2°) PROPRIETES

1). — PROPRIETES PHYSIQUES.

Les N-dichlorocarbamates étudiés appartiennent à la série aliphatique; ils constituent des liquides jaune clair à point d'ébullition assez élevé, se décomposant brutalement quelques degrés au-dessus de leur point d'ébullition sous pression normale, ou des solides fondant à des températures voisines de la température ordinaire. Leur densité est voisine de 1,5. Ils sont aisément entraînaibles par la vapeur d'eau avec laquelle ils forment un eutectique; ainsi le N-dichlorocarbamate de méthyle forme avec l'eau un eutectique bouillant à 93° formé de volumes sensiblement égaux de N-dichlorocarbamate de méthyle et d'eau. Certains solvants organiques à point d'ébullition bas les entraînent avec facilité. Les N-dichlorocarbamates sont miscibles à la plupart des substances liquides organiques et dissolvent un grand nombre de substances solides.

2). — PROPRIETES PHYSIOLOGIQUES.

Les N-dichlorocarbamates sont des composés suffocants; au contact de la peau ils provoquent après quelques heures une coloration brune qui évolue assez rapidement. Il se forme parfois un phlyctène pouvant laisser exsuder un liquide aseptique; puis la desquamation survient; évolution : 8 à 15 jours.

Traitement. — Le traitement ayant donné les meilleurs résultats consiste en des lavages à grande eau immédiatement après la brûlure suivis d'application de pansements gras, lâches si la brûlure est profonde.

Contre-indication. — Ne jamais laver la partie lésée avec des solvants organiques tels l'alcool, l'éther, l'acétone qui donnent en pénétrant dans les tissus de véritables plaies.

3). — PROPRIETES CHIMIQUES.

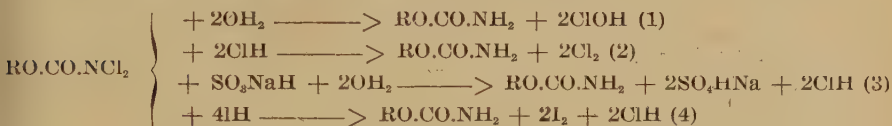
1°) Les N-dichlorocarbamates possèdent les propriétés

générales des dérivés N-halogénés, c'est-à-dire celles de l'acide hypochloreux résultant de leur hydrolyse (1);

2°) Un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec les décompose conformément à l'équation (2);

3°) Le bisulfite de sodium est oxydé principalement à l'état de sulfate (3);

4°) Leur action sur l'iodure de potassium en milieu acide (4) est particulièrement intéressante, puisqu'elle permet de titrer iodométriquement ces composés et, par suite, de les suivre au cours de leurs réactions.



Les réactions des N-dichlorocarbamates se rattachent à 3 types principaux : 1°) réactions d'addition (1), 2°) réactions de chloration (2), 3°) réactions mixtes (3).

a) RÉACTIONS D'ADDITION

Les N-dichlorocarbamates se fixent sur certains liaisons éthyléniques :



Ainsi le N-dichlorocarbamate d'éthyle réagit sur le styrène pour donner le N-chlorophényl-2 chloro-2 éthylcarbamate d'éthyle :

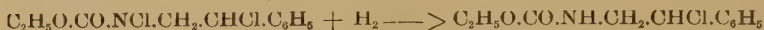


Cette réaction s'effectue plus commodément dans le benzène afin de tempérer la réaction qui est très vive.

Ce composé liquide possède encore un chlore actif déplaçant l'iode de l'acide iodhydrique, ce qui permet son titrage iodométrique. Il ne peut être distillé, même sous pres-

(1) (2) (3) BOUGAULT (J.) et CHABRIER (P.). Comptes rendus, 1941 — 213 — 310, 400 et 487.

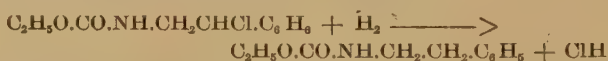
sion réduite. Traité par les réducteurs, tel le bisulfite de sodium, il perd son chlore actif et conduit au phényl-2 chloro-2 éthylcarbamate d'éthyle ($F = 50^\circ$) avec un rendement de 95 % :



Ce dernier composé, soumis à l'action du carbonate de sodium ou du nitrate d'argent en milieu hydroalcoolique, fournit, par saponification, le phényl-2 hydroxy-2 éthylcarbamate d'éthyle :



Si on le traite par le zinc en milieu ammoniacal, on obtient le phényléthylcarbamate d'éthyle :



composé déjà obtenu par JORDAN (3) en chauffant la phénylpropionylazide dans l'alcool absolu :



L'hydrolyse du phényléthylcarbamate d'éthyle au moyen des acides forts (en tube scellé à 140°) conduit à la phényléthylamine.

Ces faits fixent la position respective du chlore et de l'azote et justifient la formule (1) proposée pour représenter le produit d'addition.

L'anéthol et l'isosafrol donnent des composés d'addition analogues à ceux obtenus à partir du styrolène, mais avec des rendements inférieurs.

Cette réaction de fixation sur les liaisons éthyléniques n'est pas générale; elle ne s'observe pas, en particulier, avec l'acide et l'aldéhyde cinnamique.

b) RÉACTIONS DE CHLORATION

On peut distinguer deux cas selon que la chloration s'effectue au carbone ou à l'azote.

(1) JORDAN, J. prakt. Chem., 1901 — [2], 64 — 306.

1°). — *Chloration au carbone.* — Un léger excès de N-dichlorocarbamate d'éthyle agissant sur le phénol en milieu acétique conduit au trichlorophénol-2.4.6.; de même, le salicylate de méthyle est chloré en 5.

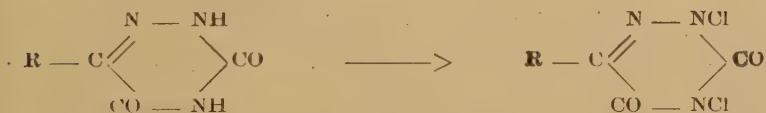
Si l'on fait agir le N-dichlorocarbamate de méthyle sur le sulfure d'éthyle $\beta\beta$, -dichloré, en milieu benzénique, on obtient le sulfure d'éthyle tétrachloré non encore signalé. Ce dernier, peu stable, se décompose en acide chlorhydrique et sulfure de chlorovinyl-dichloréthyle :



Un léger excès de N-dichlorocarbamate de méthyle, agissant sur le carbazol en milieu acétique, conduit au tétrachlorocarbazol.

2°) . — *Chloration à l'azote.* — Si l'on agite le benzamide ou le phénylacétamide en suspension dans l'eau avec un léger excès de N-dichlorocarbamate de méthyle, ce dernier rassemble l'amide, le dissout et le N-chloramide se sépare.

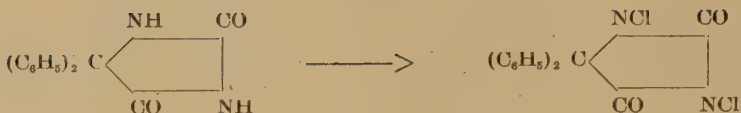
Le N-dichlorocarbamate de méthyle, agissant en quantité théorique sur les dioxo-3,5 alcoyl-6 triazines-1.2.4 en solution alcaline, conduit aux dérivés dichlorés-2.4 paraissant inaccessibles par une autre voie :



De même, avec les dérivés alcoylés en 4 des dioxo-3.5 alcoyl-6 triazines-1.2.4, on obtient les dérivés chlorés-2, alcoylés-4 :



L'action du N-dichlorocarbamate de méthyle sur la diphenyl-hydantoïne en milieu alcalin conduit à la dichloro-1.3 diphenyl-5 hydantoïne.

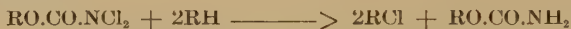


Conclusions. — La chloration des composés organiques au moyen des N-dichlorocarbamates présente certaines caractéristiques intéressantes.

1°. — Si l'on compare l'action des N-dichlorocarbamates à celle de l'acide hypochloreux susceptible d'agir comme chlorurant (I) ou oxydant (II) :



avec les N-dichlorocarbamates, on observe surtout la forme de réaction (1) :



2°. — La chloration au moyen des N-dichlorocarbamates s'effectue en milieu neutre, alors qu'avec le chlore il y a libération d'acide chlorhydrique.

3°. — Il n'a pas été possible d'obtenir à l'aide des N-dichlorocarbamates des monohalohydrines de glycol, comme le fit DETOËUF à partir de la monochlorurée.

Les N-dichlorocarbamates, plus particulièrement le N-dichlorocarbamate de méthyle (degré chlorométrique = 300), constituent des agents de chloration d'obtention facile, d'utilisation commode, susceptibles de donner de bons résultats pour la chloration en général des corps facilement oxydables ou sensibles à l'action des acides minéraux.

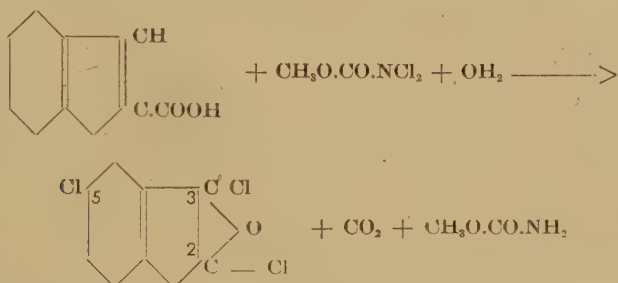
c) RÉACTIONS MIXTES

Les N-dichlorocarbamates peuvent se comporter à la fois comme agent d'oxydation et de chloration.

Nous envisagerons l'action du N-dichlorocarbamate de méthyle : 1°) sur l'acide α indolcarbonique; 2°) sur l'éther méthylique de ce même acide; 3°) l'action du N-dichlorocarbamate d'éthyle sur le glycocolle.

1. — Action du N-dichlorocarbonate de méthyle sur l'acide α indolcarbonique.

Si l'on fait agir un léger excès de N-dichlorocarbamate de méthyle sur l'acide α indolcarbonique en milieu acétique, le composé résultant possède un ensemble de propriétés paraissant justifier la formule :



En effet : a. — *Formule brute.* — Les résultats de l'analyse élémentaire s'accordent avec cette représentation, ainsi que le poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans l'acide acétique.

b. — *Constitution.* — Les trois atomes de chlore ne sont pas de même nature.

1°. — Les deux atomes de chlore (2) et (3) sont assez mobiles et peuvent être remplacés par deux atomes d'hydrogène, soit par action de la poudre de zinc en milieu acétique, soit par action de l'iodure de potassium à chaud en milieu acétique.

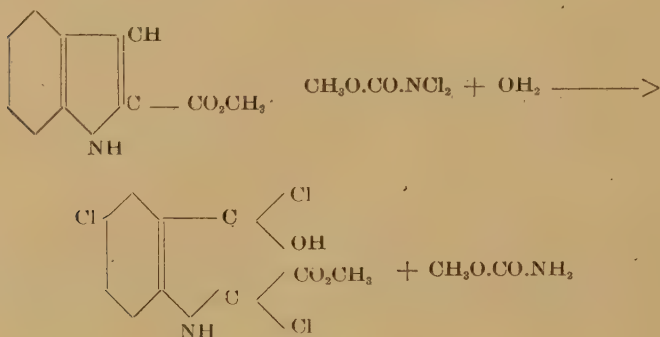
Cette deuxième réaction, assez inattendue, permet de titrer iodométriquement ce composé.

Les produits de réduction obtenus dans ces deux réactions sont identiques et leur analyse s'accorde avec la formule proposée.

2°. — Le troisième atome de chlore résiste à ces traitements; il doit donc être fixé sur le noyau benzénique; sa position n'a pas été déterminée; la plus probable semble la position 5.

2. — *Action du N-dichlorocarbamate de méthyle sur l'éther méthylique de l'acide indolcarbonique.* — Traité en milieu acétique par le N-dichlorocarbamate de méthyle, l'éther méthylique de l'acide indolcarbonique réagit d'une façon comparable à celle de l'acide indolcarbonique, avec cette différence qu'il ne se produit pas de décarboxylation.

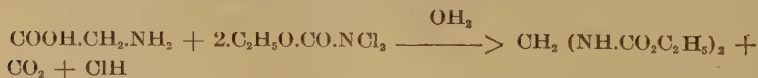
Pour des raisons identiques à celles déjà exposées, nous représentons cette action par les formules :



L'action de l'iodure de potassium à chaud en milieu acétique révèle la présence d'un seul chlore actif :



3. — *Action du N-dichlorocarbamate d'éthyle sur le glycolle.* — L'action du N-dichlorocarbamate d'éthyle sur le glycolle en milieu aqueux se traduit par une oxydation profonde de l'acide aminé l'amenant jusqu'au stade formol avec lequel le carbamate d'éthyle se combine pour donner le méthylène dicarbamate d'éthyle (PF = 130°) qui, par hydrolyse, régénère le formol et l'uréthane :



Il s'agit là d'une oxydation suivie d'une combinaison des produits de la réaction.

II. — N-MONOCHLOROCARBAMATES

PREPARATION

Nous avons montré (1) que si l'on dissout en quantité équimoléculaire un éther carbamique dans son dérivé N-dichloré, on obtenait le dérivé N-monochloré conformément à l'équation :



La réaction est complète et les rendements théoriques.

Ce procédé a permis notamment d'obtenir le N-chlorocarbamate de méthyle $CH_3O.CO.NHCl$ que DATTA et GUPTA (2) tentèrent de préparer par action du chlore sur le carbamate de méthyle. L'insuccès de ces chimistes tient à la grande solubilité dans l'eau du N-chlorocarbamate de méthyle qui ne précipite pas en milieu aqueux et ne peut être extrait sans altération.

Le N-chlorocarbamate d'éthyle $C_2H_5O.CONHCl$ déjà décrit par LAUTENSCHLAGER (3) a été obtenu par ce procédé ainsi que le N-chlorocarbamate de β chloroéthyle $C_2H_4ClO.CO.NHCl$. Dans ce dernier cas, on fond au B. M. un mélange en quantité équimoléculaire de carbamate de β chloroéthyle et de son dérivé N-dichloré solide.

PROPRIETES DES N-MONOCHLOROCARBAMATES

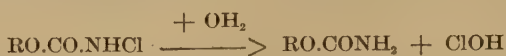
Ces composés, comme les dérivés N-dichlorés, possèdent les propriétés générales des dérivés N-halogénés, c'est-à-dire

(1) CHABRIER (P.). Comptes rendus, 1942 — 214 — 362.

(2) Loc. cit.

(3) Loc. cit.

celles de l'acide hypochloreux résultant de leur hydrolyse :



Ces propriétés ont déjà été examinées à propos des N-dichlorocarbamates.

1. — *Action du chlorure d'acétyle.* — Les N-chlorocarbamates s'acylent directement au moyen du chlorure d'acétyle en dégageant du chlore :



Il est difficile de savoir si l'acylation précède ou s'effectue concurremment à la déchloration.

2. — *Action sur les aldéhydes en milieu étheré.* — Le N-chlorocarbamate de méthyle agit sur les aldéhydes en milieu étheré en donnant la diuréthane :



Cette réaction s'accomplit en deux temps :

a) Destruction du N-chlorocarbamate de méthyle par l'éther en carbamate et acide chlorhydrique,

b) Condensation du carbamate avec l'aldéhyde en présence d'acide chlorhydrique.

III. — SELS DES N-CHLOROCARBAMATES

Les N-chlorocarbamates se comportent comme des monoacides et donnent des sels RO.CO.N Cl Me remarquables par leur relative stabilité et leur réactivité.

Les sels des N-monochlorocarbamates ont été entrevus par TRAUBE (1) qui les obtint en évaporant une solution aqueuse de N-chlorocarbamate additionnée de la quantité calculée d'alcali.

Un tel procédé fournit des composés impurs peu réactifs.

Les sels alcalins des N-chlorocarbamates s'obtiennent dans de bonnes conditions en ajoutant à une solution éthérée de N-monochlorocarbamate une quantité moléculaire d'alcoolate de sodium dans l'alcool absolu :



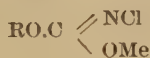
Le sel alcalin insoluble précipite.

On obtient les sels des métaux lourds insolubles par double décomposition entre une solution aqueuse du sel de sodium du N-chlorocarbamate et une solution d'un sel soluble du métal lourd.

Constitution des sels. — Deux formules tautomères peuvent représenter ces composés :

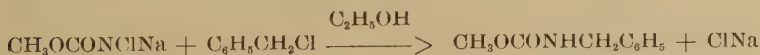


I



II

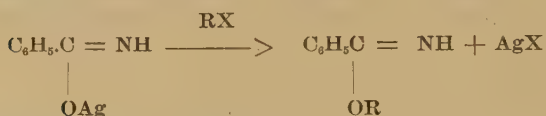
L'action du chlorure de benzyle en milieu alcoolique sur le sel de sodium ou d'argent du N-chlorocarbamate de méthyle conduit au benzylcarbamate de méthyle ($\text{Pf} = 65^\circ$) après réduction du chlore actif par l'alcool :



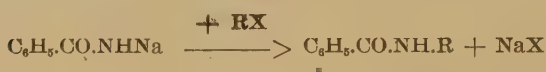
(1) Loc. cit.

Ce fait serait en faveur de la formule (1) et montre que les sels de sodium et d'argent du N-monochlorocarbamate de méthyle ont la même constitution. On sait, en effet, que les dérivés sodés et argentiques de certains amides aromatiques n'ont pas toujours la même constitution. Ainsi le dérivé argentique du benzamide a une constitution différente de celle de son dérivé sodé. On le démontre en faisant réagir sur l'un et l'autre un halogénure d'alcoyle.

Dans le premier cas on obtient un iminoéther (1) :



Dans l'autre un alcalamide (2) :



PROPRIETES DES SELS DES N-CHLOROCARBAMATES

Les sels des N-chlorocarbamates envisagés constituent des composés solides qui, abandonnés à l'état sec, se décomposent spontanément au bout d'un certain temps ou par élévation de température en émettant des vapeurs lacrymogènes et abandonnant un résidu de chlorure métallique. Le sel d'ammonium du N-chlorocarbamate de méthyle obtenu en faisant tomber le N-chlorocarbamate de méthyle dans la quantité correspondante d'ammoniaque liquide est peu stable; il se décompose spontanément et tumultueusement vers 0° en abandonnant un résidu de chlorure d'ammonium.

Le sel d'argent du N-chlorocarbamate de méthyle se conserve sans altération plusieurs jours sous l'eau; il ne subit que très lentement l'action de la lumière et se dissout dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

(1) TAFEL et ENOCK. Ber., 1890 — 23 — 103.

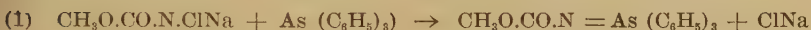
(2) WHEELER. Am. Chem. J., 1895 — 17 — 392.

Les sels de sodium de quelques N-chlorocarbamates ont été plus spécialement étudiés. Ce sont des poudres blanches, d'une stabilité suffisante pour en permettre l'emploi, douées d'une remarquable activité réactionnelle due vraisemblablement à leur instabilité.

Ces composés peuvent provoquer un certain nombre de types de réactions que l'on peut classer en :

a) réaction d'addition; b) réactions de double décomposition; c) réactions de déshydrogénation.

a) *REACTION D'ADDITION.* — Si l'on fait agir en milieu benzénique le sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur la triphénylarsine on provoque principalement la réaction suivante :



Ce composé s'hydrolyse avec une grande facilité en conduisant à l'oxyde de triphénylarsine et au carbamate de méthyle :



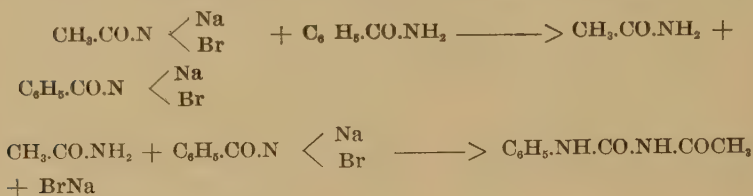
En réalité l'action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur la triphénylarsine donne naissance à un produit d'addition bien cristallisé ($\text{Pf} = 84^\circ$) dont l'hydrolyse ne conduit pas à l'oxyde de triphénylarsine et au carbamate de méthyle en proportion exactement équimoléculaire. Il semble que le produit renferme de petites quantités d'impuretés de provenances diverses. Néanmoins, l'équation (1) représente bien la marche du phénomène.

Cette réaction est comparable à celle signalée par RAPER et que MANN et POPE tentèrent de généraliser.

b) *REACTIONS DE DOUBLE DECOMPOSITION.* — Ce genre de réactions est remarquable. Le chlore et le sodium voisinant sur un même atome dans une molécule déjà instable, migrent sur une autre molécule sans perdre leur caractère originel.

Cette double décomposition est comparable à celle que MAUGUIN (1) signala à propos des amides bromés sodés.

Faisant réagir l'acétamide bromé sodé sur le benzamide en milieu benzénique, ce savant, obtint non pas la benzoyl-méthylurée, mais un isomère, l'acétylphénylurée, ce qui le conduisit à admettre la suite des réactions suivantes :



On peut distinguer :

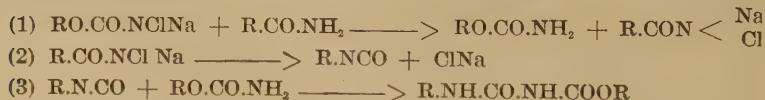
1) *Double décomposition simple.* — Le sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle réagissant en milieu benzénique sur le p. toluène sulfamide, conduit au sel de sodium du p. toluène sulfamide N-chloré, le carbamate de méthyle est régénéré :



2) *Double décomposition suivie de combinaison.*

Nous avons montré (4) que l'on pouvait dans de bonnes conditions obtenir les éthers uréocarboniques, d'accès jusqu'ici assez difficile par suite des difficultés d'emploi des sels des amides N-halogénés, à partir d'un amide et du sel alcalin d'un N-chlorocarbamate.

On peut admettre comme très probable la suite des réactions suivantes :



(1) MAUGUIN. Loc. cit.

(2) FOLIN. Am. Chem. J., 1879 — 19 — 323.

(3) MAUGUIN. Loc. cit.

(4) CHABRIER (P.). Comptes rendus. 1942 — 214 — 495.

La nature du milieu dans lequel s'effectue la réaction n'est pas indifférente. On obtient en général de bons rendements de l'ordre de 70 % en milieu benzénique; en milieu alcoolique, l'éther isocyanique transitoirement formé aux dépens de l'amide réagit partie sur l'alcool pour donner un carbamate N-substitué :



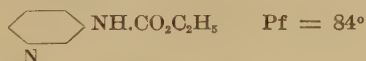
partie sur l'uréthane conduisant à l'éther uréocarbonique :



Ainsi l'amide nicotique traité en milieu éthanol par le sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle donne le nicotyluréocarbonate de méthyle



et le nicotylcarbamate d'éthyle

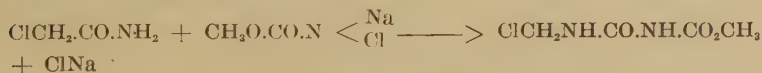


déjà décrit par CURTIUS et MOHR (1) qui l'obtinrent en chauffant l'azide nicotique dans l'éther en présence d'alcool :



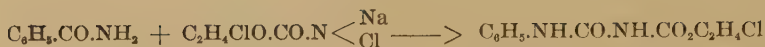
On peut aussi effectuer cette réaction soit à partir d'amide halogéné, soit à partir du sel alcalin d'un N-chlorocarbamate d'alcoyle halogéné.

Ainsi le chloroacétamide réagissant sur le sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle conduit au chlorométhyluréo-carbonate de méthyle :



De même, l'action du benzamide sur le sel de sodium du N-chlorocarbamate de β chloroéthyle conduit au phényluréocarbonate de β chloroéthyle :

(1) CURTIUS et MOHR. Ber., 1898 — 31 — 2494.



La présence d'halogène dans la molécule d'éther uréocarbonique soit dans le groupement aminé, soit dans le groupement carboxy, communique vraisemblablement à cette molécule des aptitudes réactionnelles susceptibles d'être utilisées.

La réaction paraît générale et s'effectue avec de bons rendements, appliquée aux monoamides simples aliphatiques ou aromatiques; le formiamide toutefois conduit aux allophanates avec des rendements assez médiocres.

Les monoamides complexes et les polyamides se comportent parfois différemment. Quelques cas sont à l'étude.

PROPRIETES DES ETHERS UREOCARBONIQUES. —

Les éthers uréocarboniques soumis à l'action des alcalis ou des carbonates alcalins sont saponifiés et conduisent d'abord au sel alcalin de l'acide uréocarbonique qui, traité par un acide, se dédouble en urée monosubstituée et gaz carbonique :

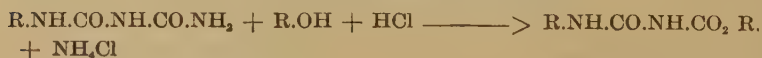


Cette réaction s'effectuant avec d'excellents rendements constitue un mode de préparation des urées monosubstituées paraissant général.

Soumis à l'action de l'ammoniaque concentrée à 100° en tube scellé, les éthers uréocarboniques conduisent dans de bonnes conditions aux biurets substitués par amidification :

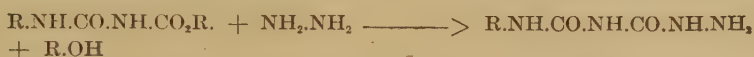


Il est vraisemblable que l'on peut à partir de ces biurets substitués repasser aux éthers uréocarboniques par action d'un alcool en milieu légèrement acide, comme le firent PINCK et BLAIR (1) pour le biuret; le choix de l'alcool déterminera la nature de l'éther uréocarbonique :



(1) PINCK et BLAIR, J. am. chem. Soc., 1927 — 49 — 509.

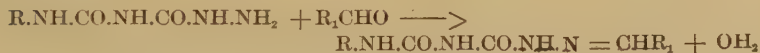
Si l'on traite un éther uréocarbonique par l'hydrate d'hydrazine à la température du B. M., on obtient l'hydrazide correspondante que l'on peut considérer comme une alcoyl-carbamylsemicarbazide :



Si l'on prolonge l'action de l'hydrazine, cette dernière se substitue progressivement au groupement aminé, assez rapidement si ce dernier est aromatique, plus lentement s'il s'agit d'un groupement aliphatique.

Ainsi l'action prolongée de l'hydrate d'hydrazine sur le phényluréocarbonate de méthyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.NH.CO}_2\text{CH}_3$ libère l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Les alcoylcarbamylsemicarbazides se combinent aisément en milieu alcoolique aux aldéhydes et aux cétones pour donner des alcoylcarbamylsemicarbazones d'aldéhydes ou de cétones :



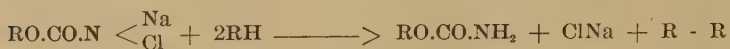
Ces composés s'hydrolysent en milieu chlorhydrique en régénérant l'aldéhyde.

L'hydrogénation des combinaisons aldéhydiques ou cétoniques de la phénylcarbamylsemicarbazide au moyen de l'amalgame de sodium conduit à un corps identique quelque soit la combinaison hydrogénée. Ce fait indique que la combinaison est scindée à la double liaison. Le composé résultant est neutre, peu soluble dans les solvants organiques; son point de fusion est élevé (263°). Son analyse élémentaire lui assigne une composition centésimale très voisine de la phénylcarbamylsemicarbazide, mais ce composé ne se combine plus aux aldéhydes.

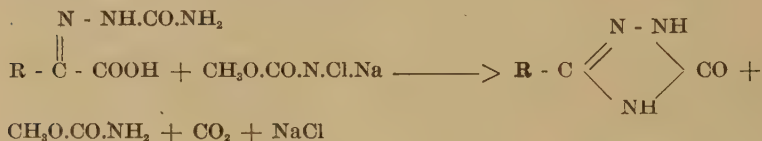
Ces données bien qu'incomplètes sont en accord avec l'hypothèse que deux molécules de benzylcarbamylsemicarbazide se sont condensées conformément à l'équation :



c) *REACTIONS DE DESHYDROGENATION.* — La nature instable des sels de N-chlorocarbamates cherchant à se réajuster aux dépens d'hydrogènes mobiles après perte de chlorure de sodium, laisse supposer que ces corps sont susceptibles de provoquer des réactions de déshydrogénation :



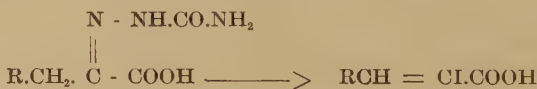
Ainsi, si l'on fait agir le sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur le sel de sodium des semicarbazones des acides α cétoniques en milieu aqueux, on obtient l'oxotriazol formé aux dépens de la semicarbazone par perte d'hydrogène et décarboxylation :



J. BOUGAULT (1) avait déjà obtenu ces composés par action de l'iode et du carbonate de sodium sur les semicarbazones des acides α cétoniques; GIRARD (2) en a récemment établi la constitution.

Dans ce cas particulier, cette réaction renseigne sur la qualité du pouvoir oxydant du sel de sodium du N-chlorocarbamate comparable à celui de l'iode *en milieu carbonaté*.

Il est utile, dans ce cas, de préciser la nature du milieu, car l'action de l'iode *en milieu alcalin* sur les semicarbazones des acides α cétoniques conduit, comme l'a montré J. BOUGAULT, aux acides éthyléniques α iodés :



Le champ d'application de cette forme de réaction dont l'étude est à peine esquissée paraît considérable.

(1) BOUGAULT. Bull. Soc. Chim., 1917 — (4) — 21 — 180..

(2) GIRARD : Thèse de Doctorat en Pharmacie (État), Paris, 1941.

DECOMPOSITION DU SEL DE SODIUM DU N-CHLOROCARBAMATE DE METHYLE. — Le problème du réajustement moléculaire du sel après perte de chlorure de sodium n'a pas été résolu :



Le radical subit-il une transposition conduisant à l'oxycyanate CH_3ONCO , deux radicaux s'unissent-ils pour donner l'azodicarbonate de méthyle $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{N} = \text{NCO}_2\text{CH}_3$, le sens de la réaction est-il déterminé autrement ? Les conditions opératoires réalisées jusqu'ici conduisent à une dégradation avancée de la molécule. Il a été possible d'identifier parmi les produits résultant de la décomposition sous l'action de la chaleur du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle : l'ammoniac, l'azote, la méthylamine, l'acide cyanhydrique, le gaz carbonique, le chlorure de sodium.

L'étude de la décomposition du sel de sodium du N-chlorocarbamate de phényle permettrait sans doute de résoudre plus facilement le problème.

Il ne semble pas toutefois que l'azodicarbonate soit un produit du réajustement moléculaire du radical hypothétique $\text{ROCON} <$.

Nous avons tenté, en effet, de provoquer des condensations diéniques en utilisant comme diène le phényl-1 éthyl-2 pentadiène 1-3. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}.\text{CH}_3$ et lui oppo-



sant le produit de décomposition du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle comme philodiène.

On pouvait espérer obtenir d'intéressantes synthèses diéniques dans le cas où le radical $= \text{N CO}_2 \text{R}$ se conduirait en philodiène ou s'il se réajustait à l'état d'azodicarbonate de méthyle, dont les remarquables propriétés additives furent le point de départ des travaux de **DIELS** et **ALDER**.

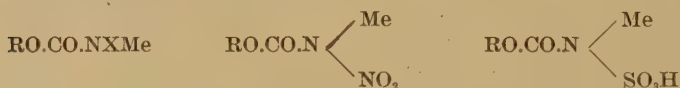
Nous n'avons pas obtenu de résultats encourageants, le sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle se décomposant au sein du diène utilisé sans s'y fixer.

On pourrait en conclure que la vitesse de réarrange-

ment ou de décomposition de ce radical hypothétique que l'on a pu capter dans d'autre cas excède celle d'une éventuelle combinaison diénique et aussi que le réarrangement de ce même radical ne tend vraisemblablement pas à former l'azodicarbonate de méthyle.

SPECIFICITE DES REACTIONS SIGNALEES

Les réactions décrites paraissent bien spécifiques aux sels des dérivés N-halogénés des éthers carbamiques. On pouvait se demander si les sels des dérivés nitrés ou sulfonés des carbamates pouvaient conduire à des réactions analogues à celles fournies par les sels des dérivés N-halogénés des uréthanes. En effet, la constitution de ces différents composés semble assez voisine pour laisser espérer un comportement identique



pouvant donner par décomposition :



Dans les 3 cas, il y aurait perte d'un atome d'oxygène aux dépens de l'acide oxygéné primitivement engagé pour l'obtention de ces dérivés :



L'expérience a montré que ni les sels des dérivés nitrés, ni ceux des dérivés sulfonés ne pouvaient provoquer, dans des conditions expérimentales voisines, des réactions analogues à celles obtenues à partir des sels des dérivés N-halogénés.

B. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREPARATION ET PROPRIETES DE QUELQUES N-DICHLOROCARBAMATES

1° — N-DICHLOROCARBAMATE DE METHYLE



PREPARATION. — 40 grammes de carbamate de méthyle sont dissous dans 250 cc. d'acide sulfurique à 25 % en poids. On verse par petites portions dans la solution sulfurique de carbamate de méthyle une solution d'hypochlorite de sodium à 25° chlorométriques (environ 1.000 cc.) : le N-dichlorocarbamate de méthyle se sépare au fond du ballon sous forme d'un liquide jaune d'or mobile. On abandonne une heure environ afin de rassembler tout le dérivé dichloré; les deux couches sont séparées dans une ampoule à brome.

On peut rectifier sous pression réduite le N-dichlorocarbamate de méthyle par petites portions de 20 à 30 cc. On obtient ainsi 60 grammes de N-dichlorocarbamate de méthyle. Si l'on tient compte de sa solubilité, 0,8 % dans l'eau, 1250 cc. ont dissous 10 gr. de produit. Au total 70 gr. au lieu de 73 pour le rendement théorique.

On peut encore améliorer le rendement en distillant la solution. Les 20 premiers cc. de distillat renferment 6 gr. de N-dichlorocarbamate de méthyle qui se sépare.

PROPRIETES PHYSIQUES. — Liquide jaune pâle d'odeur irritante, lacrymogène et suffocant bouillant à 50° sous 15 m/m et à 63° sous 40 m/m; maintenu longtemps vers 0° — il cristallise en gros prismes fondant à 6°5. Dté à 15°5 = 1,48; entraînable à la vapeur d'eau.

Si l'on porte à l'ébullition un mélange de 5 cc. de N-dichlorocarbamate de méthyle et de 100 cc. d'eau, les 8 premiers cc. de distillat renferment 3 cc. 5 de N-dichlorocarbamate de méthyle. Il est indispensable de bien réfrigérer si l'on veut éviter le dégagement de produits très lacrymogènes. Il se forme un azéotrope distillant à 93° formé de volumes sensiblement égaux de N-dichlorocarbamate de méthyle et d'eau.

L'acétate de méthyle entraîne également le N-dichlorocarbamate de méthyle.

SOLUBILITES. — L'eau à 10° dissout 0,8 % environ de N-dichlorocarbamate de méthyle. Il est miscible à tous les solvants organiques usuels et dissout un grand nombre de substances organiques solides.

CONSERVATION. — A l'état pur, en flacon bouché, le N-dichlorocarbamate de méthyle se conserve parfaitement. Des titrages iodométriques à plusieurs mois d'intervalle n'indiquent aucune diminution du titre.

En solution, il s'altère plus ou moins rapidement suivant la nature du solvant. Pour suivre l'altération, 1 ou 2 cc. de N-dichlorocarbamate de méthyle sont dissous dans 100 cc. de divers solvants. On a prélevé 5 cc. de chacune des solutions immédiatement après dissolution de l'uréthane N-dichlorée et déterminé le titre iodométrique. D'autres titrages ont été effectués ultérieurement (température : 15° environ).

Dans l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'éther de pétrole, l'acétate d'éthyle, la *destruction* est pour ainsi dire *complète* en vingt-quatre heures.

Par contre, dans l'acide acétique, l'acétate de méthyle, la diacétine du glycol, le chloroforme, le trichloréthylène,

après deux ou trois jours, on retrouve encore plus de 90 % de chlore actif. Dans le benzène, qui sera utilisé en plusieurs circonstances, l'altération est d'environ 10 % en vingt-quatre heures, pour atteindre 25 % en quatre jours. Pratiquement des opérations de courte durée pourront se faire dans ces divers solvants: acide acétique, benzène, acétate de méthyle.

Cas des solutions aqueuses. — Les solutions aqueuses, avec ou sans alcali, s'altèrent avec le temps. En présence de soude 0,25 N, une solution saturée (0,8 %) résiste pendant quelques jours, mais au bout de vingt et un jours elle ne titre plus que la moitié; dans l'eau pure la destruction est complète en une semaine.

On a mis en contact 10 cc. de N-dichlorocarbamate de méthyle et 30 cc. d'eau dans une fiole de 50 cc. Après dix jours, tout le N-dichlorocarbamate de méthyle s'est décomposé ou évaporé.

L'évaporation à siccité au B. M. de la solution aqueuse laisse un faible résidu de 0 gr. 500 environ fondant vers 50°, renfermant des traces de chlore. Le résidu n'a pas été identifié. On peut dire que la réaction:



ne s'effectue pas de façon notable puisqu'on ne retrouve pas ou très peu de carbamate de méthyle. L'hydrolyse très lente est donc suivie vraisemblablement d'une destruction de l'uréthane.

PROPRIETES CHIMIQUES.

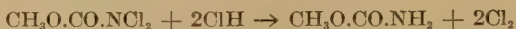
1°. — Action de l'iodure de potassium en milieu acide.

Si l'on fait tomber le N-dichlorocarbamate de méthyle au sein d'une solution d'iodure de potassium acidulé par l'acide acétique, il s'effectue la réaction suivante:



Cette réaction est utilisée pour le dosage des N-dichlorocarbamates.

2°. — *Action de l'acide chlorhydrique gazeux.* — Si l'on fait passer un rapide courant de gaz chlorhydrique sec au sein du N-dichlorocarbamate de méthyle, on provoque la réaction suivante fortement exothermique :



3°. — *Action du bisulfite de sodium.* — Le bisulfite agit comme réducteur :



Cette réaction a été souvent utilisée pour détruire l'excès de N-dichlorocarbamate de méthyle engagé dans une réaction où il ne se forme pas de composés oxydants. Il est vraisemblable que l'action des N-dichloruréthannes sur le bisulfite de sodium est plus complexe que l'équation ne semble l'indiquer.

2°. — N-DICHLOROCARBAMATE D'ETHYLE :



Préparation. — Dans un ballon de un litre, on introduit 20 gr. d'uréthane, 30 cc. d'eau et 50 cc. d'acide acétique.

A ce mélange on ajoute par petites portions en refroidissant une solution d'hypochlorite de sodium à 25° chlorométriques, jusqu'à ce qu'un léger excès ne provoque plus de trouble laiteux (environ 500 cc.) : le N-dichlorocarbamate d'éthyle se dépose au fond du ballon sous forme d'un liquide dense coloré en jaune. On décante, on lave le N-dichlorocarbamate d'éthyle avec quelques cc. d'eau et on le purifie par rectification dans le vide. Rendement 90 %.

Propriétés physiques. — Liquide jaune clair, d'odeur irritante, lacrymogène et suffocant. Bouillant à 70° sous 25 m/m. et à 147° sous P. o ; il explose à 155° ; il est entraînable à la vapeur d'eau.

Nous n'avons pas obtenu de produit cristallisé à la température de la glacière. Densité à 19° = 1,36.

Conservation. — Le N-dichlorocarbamate d'éthyle à l'état pur en flacon bien bouché ne s'altère que très lentement. Après un an et demi de conservation dans un flacon blanc bouché émeri exposé à la lumière son titre était de 92 %; après six ans le titre était tombé à 80 %. Le N-dichlorocarbamate d'éthyle réagit sur les solvants à la façon du N-dichlorocarbamate de méthyle.

Action sur l'alcool éthylique. — Cette action a été plus particulièrement étudiée.

Dans 30 cc. de N-dichlorocarbamate d'éthyle, on ajoute progressivement 12 cc. d'alcool absolu; la réaction se produit rapidement, la température s'élève jusque vers 140°. Par refroidissement, il se forme 7 gr. 25 d'un précipité fondant à 136° que l'on purifie dans 150 cc. d'alcool à 50°. C'est un mélange d'où l'on peut séparer, par cristallisation fractionnée dans l'alcool à 50°, deux produits, l'un fondant à 145° : $C_2H_5OCON = CHCH_2Cl$, l'autre fondant à 125°, plus soluble dans l'alcool à 50° : $C_2H_5OCON = CHCH_3$.

3°. — N-DICHLOROCARBAMATE DE β . CHLORO-ETHYLE.



Ce composé s'obtient à partir du carbamate de β chloroéthyle $C_2H_4ClO.CO.NH_2$ que l'on prépare aisément en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans la monochlorhydrine de glycol tenant en suspension du cyanate de sodium.

Préparation. — Dans un ballon de un litre, on introduit 10 gr. de carbamate de β chloroéthyle, 15 cc. d'eau et 25 cc. d'acide acétique.

A ce mélange, on ajoute par petites portions en refroidissant une solution d'hypochlorite de sodium à 30° chlorométriques jusqu'à ce qu'un léger excès ne provoque plus de trouble. Le N-dichlorocarbamate de β chloroéthyle se dépose au fond du ballon sous forme d'un liquide dense légè-

rement coloré en jaune. On décante, on lave avec quelques centimètres cubes d'eau et on purifie par distillation sous pression réduite. Par refroidissement, le N-dichlorocarbamate de β chloroéthyle cristallise.

Propriétés physiques. — Cristaux incolores fondant à 38° , doués d'une odeur suffocante, très solubles dans les solvants organiques usuels.

Conservation. — Les différentes préparations de ce produit qui ont été faites se conservent d'une façon assez inégale. Certaines préparations s'altéraient au bout de quelques mois et devenaient liquides; d'autres préparations ont pu être conservées parfaitement cristallisées durant plus d'un an.

Analyse. — Cl % (total) 55,23 au lieu de 55,32. Titre iodométrique théorique.

PROPRIETES DES N-DICHLOROCARBAMATES

a) REACTIONS D'ADDITION.

N-chloro (Phényl-2 chloro-2) éthylcarbamate d'éthyle.



On l'obtient par action du N-dichlorocarbamate d'éthyle sur le styrolène.

On prend 10 gr. (1/10^e molécule environ) de styrolène fraîchement distillé qu'on dissout dans 30 cc. de benzène. On ajoute par petites portions, en refroidissant sous un courant d'eau 11 cc. 5 (1/10^e molécule environ) de N-dichlorocarbamate d'éthyle. Le benzène est ensuite éliminé par distillation au bain-marie. On obtient un résidu liquide faiblement coloré en jaune qu'on ne peut purifier ni par distillation sous pression réduite car il se décompose au voisinage de son point d'ébullition, ni à l'aide des solvants organiques avec lesquels il est miscible en toutes proportions.

Le produit semble assez pur d'après les titrages iodométriques.

(Phényl-2 chloro-2) éthylcarbamate d'éthyle



Comme on l'a dit dans les généralités, l'action réductrice du bisulfite de sodium conduit à ce composé.

A 20 gr. de N-chloro (phényl-2 chloro-2) éthylcarbamate d'éthyle, on ajoute 50 cc. de bisulfite de sodium à 35 % additionné de 20 cc. d'eau. La réaction est vive; on refroidit dans la glace afin de la modérer, il se dégage de l'anhydride sulfureux. Après quelques heures, l'uréthane N-substituée se prend en masse et vient flotter à la surface. On obtient une bouillie de cristaux légèrement colorés en jaune avec un rendement de 95 %. On la traite par l'éther de pétrole bouillant qui dissout l'uréthane et ne dissout par les impuretés. Par évaporation de l'éther, on obtient de beaux cristaux incolores.

Propriétés. — Cristaux fondants à 50°, solubles dans la plupart des solvants organiques, éther de pétrole à chaud, éther, acétone, benzène, chloroforme, etc..., peu solubles dans l'eau.

Le chlore est assez mobile pour que ce produit traité par l'azotate d'argent en milieu hydroalcoolique à chaud donne, après 2 heures, son chlore sous forme de chlorure d'argent.

Analyse : trouvé % : Cl, 15,5; N, 6,00

Calculé % : Cl, 15,6; N, 6,16 pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$

(Phényl-2 hydroxy-2) éthylcarbamate d'éthyle



Il s'obtient par hydrolyse du (phényl-2 chloro-2) éthylcarbamate d'éthyle soit au moyen du carbamate de sodium soit par l'azotate d'argent; ce dernier moyen est préférable.

Pour l'appliquer, on dissout 5 gr. de (phényl-2 chloro-2) éthylcarbamate d'éthyle dans 30 cc. d'alcool à 95°. On ajoute à cette solution 5 gr. de nitrate d'argent dissout dans 20 cc. d'eau. Après 2 à 3 heures de contact, la réaction est terminée; on sépare le chlorure d'argent par filtration et

on évapore le filtrat; le filtrat réduit de moitié abandonne une huile que l'on sépare par décantation. On termine l'évaporation de la solution hydroalcoolique. La bouillie de cristaux précipitée avant évaporation totale et le résidu de l'évaporation sont dissous dans le sulfure de carbone. Par addition massive d'éther de pétrole le produit précipite en belles lamelles blanches; rendement: 40 %.

Propriétés: Pf 84-85° ; insoluble dans l'éther de pétrole, très soluble dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone et l'eau bouillante.

Analyse : trouvé % : N, 6,39; calculé % : N, 6,69 pour $C_{11}H_{15}O_3 N$

Indice d'acétyle déterminé par la méthode à l'anhydride acétique en milieu pyridiné : P. M. : trouvé 204; calculé 208.

Phényléthylcarbamate d'éthyle



On l'obtient par action de la poudre de zinc sur le (phényl-2 chloro-2) éthylcarbamate d'éthyle.

Dans un ballon à fond rond de 500 cc., on dissout 10 gr. de (phényl-2 chloro-2) éthylcarbamate d'éthyle dans 100 cc. d'alcool à 95°. On ajoute 1 gr. de sulfate de nickel dissous dans 50 cc. d'eau, puis 80 cc. d'ammoniaque et 18 gr. de poudre de zinc. On chauffe au bain-marie pendant une heure. Après refroidissement on ajoute 60 cc. d'alcool à 95° qui précipite les sels minéraux.

Le filtrat incolore est additionné de 50 cc. d'eau qui précipite de la solution froide des cristaux; si la solution n'est pas complètement refroidie, on obtient un liquide sirupeux qui cristallise sur amorce. On peut encore extraire d'importantes quantités de produit en lavant l'abondant précipité d'hydroxyde de zinc à l'alcool à 95°. Par addition d'eau, l'uréthane précipite.

Le phényléthylcarbamate d'éthyle est purifié dans l'éther de pétrole.

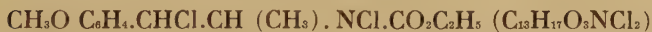
Propriétés. — Pf = 32°5 soluble dans l'alcool, l'éther, peu soluble dans l'eau froide.

Analyse : trouvé % : N, 7,11; calculé % : N, 7,10 pour $C_{11}H_{14}O_2N$.

Ce corps est identique au phényléthyluréthane obtenu par JORDAN en chauffant la phénylpropionylazide dans l'alcool absolu.

Le phényléthylcarbamate d'éthyle a été hydrolysé en le chauffant au bain d'huile en tube scellé à 130° avec un mélange à partie égale d'acide acétique et d'acide bromhydrique à 48°. Le bromhydrate de phényléthylamine a été identifié.

*N-chloro (m. méthoxyphényl-2 chloro-2 méthyl-1)
carbamate d'éthyle*



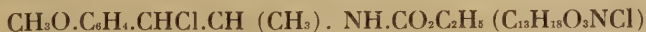
On l'obtient par action du N-dichlorocarbamate d'éthyle sur l'anéthol.

On dissout dans 50 cc. de benzène 15 gr. d'anéthol (1/10^e molécule). On ajoute par petites portions en refroidissant 11 cc. 6 (1/10^e molécule) de N-dichlorocarbamate d'éthyle.

La réaction est fortement exothermique. On élimine le benzène par distillation au bain-marie. Le résidu d'évaporation est constitué par un liquide jaune d'odeur peu agréable.

Le titrage iodométrique indique que comme dans le cas du styrolène il y a encore un chlore actif.

(m. Méthoxyphényl-2 chloro-2 méthyl-1) carbamate d'éthyle



Il est obtenu par action du bisulfite de sodium sur le composé précédent.

On agite 5 parties de bisulfite de sodium à 35 % avec 1 partie de N-chloro (m-méthoxyphényl-2 chloro-2 méthyl-1) éthylcarbamate d'éthyle. Il est important de bien agiter et de ne pas boucher le récipient dans lequel on opère, par suite de la grande quantité de gaz dégagé. La réaction terminée, on abandonne jusqu'à ce que le produit se prenne en masse (après 12 à 48 heures); le produit est extrait à l'éther qui laisse par évaporation un résidu légèrement coloré que l'on purifie, comme le dérivé correspondant du styrolène, dans l'éther de pétrole.

La purification est assez laborieuse car les impuretés ont des solubilités dans la plupart des solvants très voisines de celles du corps que l'on cherche à purifier.

Pour obtenir un produit pur, on laisse évaporer la solution étherée dans une éprouvette. Les cristaux purs se déposent sur les parois, les impuretés tombent au fond de l'éprouvette.

Propriétés. — $P_f = 76^\circ$; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

Analyse : trouvé % : N, 5,25; Cl, 12,8.

Calculé % : N, 5,16; Cl 13,00 pour $C_{13}H_{18}O_3NCl$

N-chloro (méthylènedioxyphényl-2 chloro-2 méthyl-1) éthylcarbamate d'éthyle

$CH_2—O_2—C_6H_3.CHCl.CH(CH_3).NCl.CO_2C_2H_5 (C_{13}H_{18}O_4NCl_2)$

Il est obtenu par action du N-chlorocarbamate d'éthyle sur l'isosafröl.

On dissout dans 50 cc. de benzène 16 grammes d'isosafröl. On ajoute par petites portions en refroidissant 11 cc. 5 de N-dichlorocarbamate d'éthyle; la réaction est exothermique. On évapore le benzène au bain-marie. Le résidu d'évaporation est constitué par un liquide sirupeux. Le titrage iodométrique indique que, comme dans le cas du styrolène, il y a encore un chlore actif, ce qui justifie la formule donnée.

(Méthylènedioxyphényl-2 chloro-2 méthyl-1)
éthylcarbamate d'éthyle

$\text{CH}_2\text{---O}_2\text{---C}_6\text{H}_3\text{.CHCl.CH (CH}_3\text{).NH, CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NCl}$)

Ce composé est obtenu par action de bisulfite de sodium sur le composé précédent.

1 partie de N-chloro (méthylène dioxyphényl-2 chloro-2 méthyl-1) éthylcarbamate d'éthyle est traitée par 5 parties de bisulfite de sodium à 35 %. On agite vigoureusement. Lorsque la réaction est terminée, on porte le tout à la glacière. Au bout de quelques heures, on observe une prise en masse. On élimine l'excès de bisulfite de sodium par lavage à l'eau. On filtre, lave à l'alcool à 60° puis avec un mélange d'alcool et d'éther. Rendement 50 %.

Propriétés. — Pf = 114°. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, très soluble dans l'acétone.

Dosage du chlore : ce produit s'hydrolyse très rapidement dans l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique libéré est titré au moyen d'une solution de nitrate d'argent N/10.

Analyse : trouvé % : Cl, 12,4; N, 4,60.

Calculé % 12,2; N, 4,79 pour $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NCl}$.

b) REACTIONS DE CHLORATION.

1) AU CARBONE.

Préparation du trichlorophénol-2. 4. 6. par action du N-dichlorocarbamate de méthyle sur le phénol.

Dans le mélange de 10 cc. de N-dichlorocarbamate de méthyle et de 10 cc. d'acide acétique refroidi vers 0°, on fait couler lentement en agitant 8 gr. de phénol dissous dans 10 cc. d'acide acétique. Après 12 heures de contact, il se sépare de belles aiguilles que l'on recueille dans un entonnoir de Buchner et qu'on lave à l'éther de pétrole. Poids: 10 gr. Longues aiguilles fondant à 53°5.

*In titrage acidimétrique effectué en présence de phénol phtaléine assigne à ce produit un poids moléculaire égal à 149.

Ce composé retient une demi-molécule d'acide acétique qu'il perd facilement soit par chauffage prolongé au voisinage de son point de fusion, soit par dissolution en milieu alcalin et reprécipitation par les acides.

Ainsi purifié il fond à 66° et a été identifié avec le tri-chlorophénol-2. 4. 6. (épreuve du point de fusion du mélange).

Analyse : P. M. par acidimétrie : trouvé, 196; calculé, 197,5 pour $C_6H_3OCl_3$; trouvé Cl % : 53,7; calculé, 53,5 pour $C_6H_3OCl_3$.

Préparation du chloro-5 salicylate de méthyle par action du N-chlorocarbamate de méthyle sur le salicylate de méthyle.

Dans 10 cc. de salicylate de méthyle, on ajoute progressivement 5 cc. de N-dichlorocarbamate de méthyle. La réaction s'effectue avec un faible dégagement de chaleur. Après 4 heures de contact, on distille le mélange liquide sous pression réduite. On sépare ainsi 3 portions, sous 15 m/m, distillant respectivement au-dessous de 85°, entre 85° et 130° et à + 130° (résidu).

La première portion est encore oxydante et renferme l'excès de N-dichlorocarbamate de méthyle. La seconde portion la plus importante se prend en masse par refroidissement. Le résidu se solidifie au fond du ballon. La seconde portion est purifiée par cristallisation dans l'alcool à 95°. Par refroidissement, on obtient de beaux cristaux fondant à 48°5 au tube effilé (identifié avec le chloro-5 salicylate de méthyle, épreuve du point de fusion du mélange). Poids: 5 gr. 5.

Une partie de cet éther est saponifié par chauffage pendant une heure avec un excès de soude. On précipite l'acide

phénol par l'acide sulfurique, on recueille, on sèche et on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool.

Pf = 172° (identifié avec l'acide chloro-5 salicylique : épreuve du point de fusion du mélange).

Sulfure d'éthyle tétrachloré



Dans le mélange de 10 gr. de sulfure d'éthyle β β' dichloré et de 20 cc. de benzène, on verse progressivement la solution de 8 cc. de N-dichlorocarbamate de méthyle dans 50 cc. de benzène jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'échauffement sensible au thermomètre; on observe un abondant précipité de carbamate de méthyle. On laisse en contact une heure, on traite la solution benzénique dans une ampoule à brome d'abord par une solution de carbonate de sodium à 5 %, puis 3 à 4 fois à l'eau pour éliminer le carbamate de méthyle. On distille la solution benzénique d'abord au bain-marie, pour chasser l'eau et le benzène puis au bain d'huile sous pression réduite. On isole ainsi la majeure partie du résidu sous forme d'un corps pur à point d'ébullition constant.

Poids: 13 gr. 500; la réaction est quantitative.

Propriétés. — Liquide mobile d'odeur légèrement alliée, bouillant à 115° sous 15 m/m. Dté = 1,46 à 19°; non vésicant.

Ce produit s'altère lentement en dégageant de l'acide chlorhydrique. Il évolue vraisemblablement vers le sulfure de chlorovinyl-dichloréthyle décrit par MANN et POPE (1) et étudié par différents auteurs (2) :



Analyse. — L'analyse ayant été faite environ 8 jours après sa préparation, le produit avait visiblement perdu de

(1) MANN et POPE, J. Chem. Soc., 1922 — 121 — 594.

(2) LACOSON et DOMSON, J. Am. Chem. Soc., 1927 — 49 — 3119.
Et MUMFORD Cole. Phillips, J. Chem., 1928 — 131 — 155.

l'acide chlorhydrique et l'analyse a vraisemblablement porté sur un mélange de sulfure d'éthyle tétrachloré et de sulfure de chlorovinyl dichloréthyle en petites quantités.

Analyse : trouvé %, C, 21,35; H, 2,65; Cl, 61,30; S, 14,40.

Calculé %. C, 21,05; H, 2,61; Cl 62,28; S, 14,03 pour $C_4H_5Cl_2S$ C, 25,06; H, 2,61; Cl, 55,61; S, 16,71 pour $C_4H_5Cl_3S$.

Tétrachlorocarbazol



Ce corps s'obtient par action de 2 molécules de N-dichlorocarbamate de méthyle sur 1 molécule de carbazol.

5 gr. 5 de carbazol étant mis en suspension dans 100 cc. d'acide acétique, on ajoute par petites portions 10 cc. de N-dichlorocarbamate de méthyle. Il se produit un échauffement notable et tout le carbazol entre en solution. Après quelques instants la solution acétique abandonne 7 gr. 50 de grandes aiguilles; en ajoutant à la solution son volume d'alcool, on obtient encore 1 gr. 50 de précipité de même nature : le rendement est théorique.

Propriétés. — Aiguilles fondant à 212° , peu solubles dans la plupart des solvants organiques.

Analyse. Trouvé % : Cl, 46,76; N, 4,48.

Calculé % : Cl, 46,89; N, 4,59 pour $C_{12}H_5NCl_4$.

2) A L'AZOTE.

Préparation du N-chlorobenzamide



A 5 grammes de benzamide en suspension dans 40 cc. d'eau, on ajoute 4 cc. de N-dichlorocarbamate d'éthyle. Par agitation le N-dichlorocarbamate d'éthyle rassemble le benzamide et le dissout. On obtient une solution visqueuse jaune qui se solidifie et abandonne après quelques heures 4 gr. 5 de cristaux de N-chlorobenzamide monohydraté.

Propriétés: Composé fondant à 110°, à odeur de chlore, insoluble dans l'eau, soluble dans le benzène bouillant. Il résiste remarquablement à l'action de la chaleur: on peut chauffer le N-chlorobenzamide au bain d'huile à 150° sans le décomposer. Par cristallisation dans le benzène bouillant on obtient le N-chlorobenzamide anhydre $C_6H_5CONHCl$ fondant à 116°5.

Analyse : traité par le bisulfite de sodium le benzamide est quantitativement régénéré. On dose l'acide chlorhydrique dans le filtrat par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD.

Cl % : Trouvé 22,7; calculé: 22,9 pour $C_6H_5CONHCl$

P. M. par iodométrie :

Trouvé : 174 au lieu de 173,5 pour $C_6H_5CONHClO_2H$.

Trouvé : 156 au lieu de 155,5 pour $C_6H_5CONHCl$

N-chloro-phénylacétamide



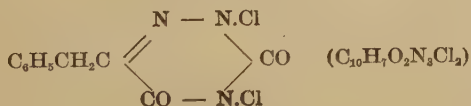
A 6 grammes de phénylacétamide en suspension dans 50 cc. d'eau on ajoute 4 cc. de N-dichlorocarbamate d'éthyle. Par agitation le N-dichlorocarbamate d'éthyle rassemble l'amide et le dissout. On abandonne, après 12 heures, on recueille un abondant précipité de phénylacétamide N-chloré.

Propriétés: Composé fondant à 120°, soluble dans le benzène à chaud, soluble dans l'alcool à chaud qui le réduit en donnant le phénylacétamide.

Analyse : Cl % : Trouvé 20,7, calculé 20,9 pour C_8H_7ONCl

P. M. par iodométrie : trouvé 171 au lieu de 169,5.

Dichloro-2,4 Dioxo-3,5 Benzyl-6 Triazine-1, 2, 4



2 grammes de benzyldioxotriazine-1. 2. 4. en suspension dans 40 cc. d'eau sont dissous dans la quantité théorique de soude N/1 en présence de phénolphthaléine. On ajoute 2 cc. de N-dichlorocarbamate de méthyle. On obtient immédiatement après agitation 2 gr. 5 d'un précipité cristallin parfaitement blanc. On observe un faible dégagement gazeux.

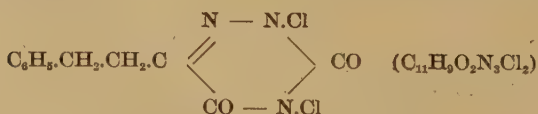
Propriétés: $Pf = 119^\circ$. Ce composé explose à 150° ; il est très soluble dans l'acétone, le benzène, le chloroforme, peu soluble dans l'alcool froid, s'y dissout à chaud en régénérant la benzyldioxotriazine insoluble dans l'éther et l'eau. Il s'altère en vieillissant : après un mois de conservation, son titrage iodométrique indique un P. M. de 390 au lieu de 272. Il est soluble dans les solutions alcaline diluées d'où l'on peut le précipiter par les acides sans grande altération.

Les solutions dans le benzène s'altèrent lentement abandonnant après quelques jours un précipité de benzyldioxotriazine. En présence d'iodure de méthyle, le même phénomène s'observe et l'on constate en plus une importante libération d'iode.

Analyse : Cl% : Trouvé 26 au lieu de 26,1 pour $C_{10}H_9O_2N_3Cl_2$

P. M. par iodométrie : Trouvé 275,5 au lieu de 272.

Dichloro-2,4 Dioxo-3,5 Phényléthyl-6 Triazine-1, 2, 4



2 grammes de phényléthyldioxotriazine en suspension dans 40 cc. d'eau sont dissous dans la quantité théorique de soude N/1 en présence de phénolphthaléine. On ajoute 2 cc. de N-dichlorocarbamate de méthyle. On obtient immédiatement après agitation 2 gr. 100 d'un précipité cristallin blanc.

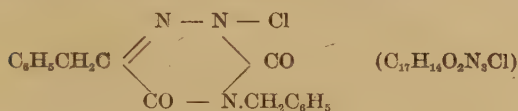
Propriétés: Cristaux fondant à 130° . Ce composé explose

à 165°. Solubilités du même ordre que celles de la dichloro-2,4 dioxo-3,5 benzyl-6 triazine-1, 2, 4.

Analyse : Cl% : trouvé 24,5 au lieu de 24,8 pour $C_{11}H_6O_2N_3Cl_2$.

P. M. par iodométrie : Trouvé 287 au lieu de 286.

Chloro-2 Dioxo-3,5 Benzyl-4,6 Triazine-1, 2, 4



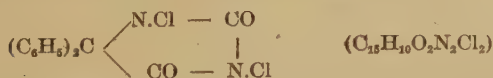
1 gr. 500 de benzyl-4 benzyldioxotriazine-1, 2, 4 sont dissous dans 40 cc. d'eau additionnée de la quantité théorique d'alcali. On ajoute à cette solution 0 cc. 8 de N-dichlorocarbamate de méthyle. On obtient immédiatement un précipité visqueux qui se solidifie progressivement. Ce précipité est extrait au benzène; par évaporation de la solution benzénique, on obtient des cristaux légèrement colorés en jaune que l'on purifie dans le benzène bouillant.

Propriétés : Composé fondant à 153°, assez peu stable, soluble dans le benzène, l'alcool bouillant qui le décompose en régénérant la benzyl-4 benzyldioxotriazine-1. 2. 4.

Analyse : Cl% trouvé 11, au lieu de 11,2 pour $C_{17}H_{14}O_2N_3Cl$

P. M. par iodométrie : 322 au lieu de 316 théorie.

Dichloro-1,3 Diphényl-5 Hydantoïne



On dissout 0 gr. 500 de diphénylhydantoïne dans un excès de soude, on ajoute à cette solution 0 cc. 3 de N-dichlo-

rocarbamate de méthyle; la réaction s'amorce rapidement. Un louche envahit la masse, il se produit un léger dégagement gazeux et 0 gr. 600 de dichlorodiphénylhydantoïne précipitent. Dans les mêmes conditions, l'hypochlorite de sodium ne fournit aucune réaction.

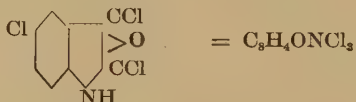
Propriétés : Composé fondant à 166°, soluble dans l'alcool bouillant qui le décompose en régénérant la diphénylhydantoïne.

Analyse : Cl% : Trouvé 22,3 au lieu de 22,1 pour $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2$

P. M. par iodométrie : 326 au lieu de 321 théorie.

REACTIONS MIXTES

Trichloro-2.3 (5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole



On l'obtient par action du N-dichlorocarbamate d'éthyle sur l'acide indol carbonique.

Dans un ballon de Wurtz de 500 cc. on dissout 26 gr. d'acide indol carbonique technique dans 200 cc. d'acide acétique commercial. On fait tomber progressivement dans cette solution en agitant 40 cc. de N-dichlorocarbamate d'éthyle dilué dans 20 cc. d'acide acétique. Lorsque l'addition est terminée, on abandonne trente minutes environ la solution acétique qui s'éclaircit progressivement jusqu'à prendre une teinte rouge grenat.

On monte un second ballon de Wurtz sur la tubulure du premier, on remplace l'ampoule à brome par une pointe effilée et on distille l'acide acétique dans le vide au B. M.

On arrête la distillation lorsqu'elle devient difficile par suite de la précipitation d'importantes quantités de trichloro-2.3 (5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole.

Le précipité est jeté sur Buchner, lavé à l'acide acétique puis au benzène et séché. Poids : 16 grammes.

Le filtrat est soumis à une seconde distillation sous vide au B. M. : le carbamate d'éthyle distille à son tour et vient se solidifier dans le ballon.

L'acide acétique récupéré entraîne de notables quantités de carbamate d'éthyle.

Le résidu goudronneux resté au fond du ballon est repris par 50 cc. de benzène bouillant; on filtre et **récupère** après refroidissement 6 grammes de trichloro-2.3. (5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole légèrement coloré en jaune mais pur.

Rendement: 62 %.

Propriétés. — Cristaux blancs fondant à 188°-189°, très solubles dans l'acide acétique bouillant, solubles à 5 % environ à 15°, très solubles dans le benzène bouillant, (4 % environ à 15°), solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau.

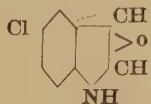
Analyse: trouvé % : C, 40,35; H, 2,04; N, 6,10; Cl, 44,90

calculé % : C, 40,58; H, 1,68; N, 5,92; Cl, 45,03

pour C_8H_7ONCl ,

P. M. par cryoscopie acétique: 260 au lieu de 236,5.

Chloro-(5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole



On l'obtient soit par action de l'acide iodhydrique, soit du zinc et l'acide acétique sur le trichloro-2.3 (5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole. Le premier mode d'obtention constitue un procédé de titrage iodométrique du trichloro-2.3 (5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole, chaque atome de chlore libérant une molécule d'iode que l'on peut titrer au moyen de l'hyposulfite de sodium :



Action de l'acide iodhydrique sur le trichloro-2-3 (5) époxy-2-3 dihydro-2-3 indole.

On dissout 1 gr. 32 de trichloro-2-3 (5) époxy-2-3 dihydro-2-3 indole dans 20 cc. d'acide acétique, on ajoute à cette solution 8 gr. 5 d'iodure de potassium dissous dans 10 cc. d'eau. Le mélange est chauffé vingt minutes au B. M.

Après refroidissement, on précipite par 60 cc. d'eau; on élimine l'iode au moyen d'une solution de bisulfite de sodium.

Après douze heures on recueille un abondant précipité qu'on lave à l'éther pour éliminer les traces d'iode adsorbées.

Propriétés. — Cristaux en fer de lance fondant à 192°, solubles, dans l'alcool surtout à chaud; les alcalis donnent avec la solution alcoolique une coloration rouge fugace; solubles dans l'acide acétique, assez solubles dans l'acétone, peu solubles dans le benzène et l'éther, insolubles dans l'eau.

Analyse: trouvé %: Cl, 20,8; calculé %: Cl, 21,1 pour C_8H_5ONCl .

Action du zinc et de l'acide acétique sur le trichloro-2.3. (5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole.

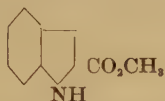
On dissout 6 gr. 5 de trichloro-2.3 (5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole dans 50 cc. d'acide acétique à chaud. On ajoute par petites portions 8 grammes de zinc en poudre. Lorsque l'adjonction est terminée, on filtre pour éliminer le zinc non dissous. Le filtrat est additionné de 80 cc. d'eau. Après douze heures on recueille 4 gr. de chloro-(5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole.

Propriétés. — Composé fondant à 192°, identifié avec celui obtenu par action de l'acide iodhydrique sur le trichloro 2.3 (5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole (épreuve du point de fusion du mélange).

Analyse: trouvé %: C, 56,9; H, 3,65; Cl, 20,9; N, 8,20.

calculé %: C, 57,31; H, 3,58; Cl, 21,20; N, 8,35
pour C_8H_5ONCl .

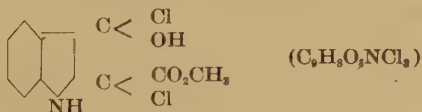
Ether méthylique de l'acide indol carbonique



On dissout 25 gr. d'acide indol carbonique brut dans 80 cc. d'alcool méthylique technique. On filtre pour éliminer les impuretés insolubles et dans le filtrat brun foncé on fait passer jusqu'à saturation un courant d'acide chlorhydrique sec et on laisse au repos : l'éther se forme lentement. Après douze heures de contact, on recueille 15 grammes d'éther méthylique. Après vingt-quatre heures, on recueille encore 5 grammes de ce composé. L'éther est lavé avec quelques cc. d'alcool méthylique et purifié par cristallisation dans l'acide acétique.

Propriétés. — Cristaux jaunes fondant à 154°, solubles à chaud dans l'acide acétique, solubles à 5 à 6 % dans ce même solvant à 15°.

Trichloro- 2,3 (5) hydroxy-3 carbométhoxy-2 dihydro-2,3 indole



On dissout 10 gr. de l'éther méthylique de l'acide indol carbonique dans 250 cc. d'acide acétique, on fait tomber progressivement dans cette solution 15 cc. de N-dichloro-carbamate de méthyle dissous dans 30 cc. d'acide acétique : il se produit un échauffement notable. La solution prend une teinte jaune clair, fluorescente. On laisse en contact douze heures, puis on élimine la majeure partie de l'acide acétique par évaporation dans le vide. Lorsque le volume est réduit à 50 cc. environ, on laisse refroidir. Il se forme 5 gr. de beaux cristaux que l'on recueille et lave avec un mélange à parties égales d'éther ordinaire et d'éther de pétrole.

Le filtrat est à nouveau concentré dans le vide à moitié. On obtient un liquide sirupeux que l'on dilue avec 30 cc. d'un mélange à parties égales d'éther de pétrole et d'éther ordinaire.

Après une heure de contact, on recueille une nouvelle portion de 2 gr. 5; Rendement : 44,5 %.

Propriétés: $P_f = 184^\circ$. Soluble dans l'acide acétique et le benzène chaud, peu soluble dans alcool et dans éther, insoluble dans l'eau.

Analyse: trouvé % : Cl, 35,6; N, 4,50.

calculé % : Cl, 35,79; 4,4,70 pour $C_6H_5O_2NCl_2$

Le titrage iodométrique révèle la présence d'un seul chlore actif.

Méthylène dicarbamate d'éthyle



On l'obtient par action du N. dichlorocarbamate d'éthyle sur le glyocolle.

A 1 gr. 200 de glyocolle en suspension dans 2 cc. d'acide acétique, on ajoute par petites portions 1 cc. 5 de N-dichlorocarbamate d'éthyle; la réaction est très vive. On ajoute à la solution chaude un léger excès de bisulfite de sodium pour détruire le N-dichlorocarbamate d'éthyle qui n'a pas réagi. Par refroidissement le méthylène dicarbamate d'éthyle précipite.

Propriétés : $P_f = 130^\circ$; l'hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique à 25 % libère du formol, l'uréthane restant en solution.

II. — N-MONOCHLOROCARBAMATES

1) *N-CHLOROCARBAMATE DE METHYLE*



On l'obtient par dissolution du carbamate de méthyle dans une quantité équimoléculaire de N-dichlorocarbamate de méthyle.

Dans 10 cc. de N-dichlorocarbamate de méthyle (1/10^e molécule) à 10° environ, on dissout 7 gr. 5 de carbamate de méthyle (1/10^e de molécule).

La dissolution est endothermique et demande plus d'une heure si le carbamate de méthyle se trouve en gros cristaux. On agite de temps en temps pour homogénéiser la masse. La réaction peut s'effectuer rapidement avec un échauffement notable ou lentement et n'être complète qu'au bout de vingt-quatre heures.

Il est souvent avantageux d'amorcer la réaction avec un peu de N-chlorocarbamate de méthyle provenant d'une opération antérieure.

Les raisons de ces variations de vitesse n'ont pas été déterminées, mais en opérant au-dessous de 15° avec des produits purs mélangés en quantité théorique, on obtient toujours, au bout d'un temps plus ou moins long, le dérivé N-monochloré.

La réaction est terminée lorsque la prise en masse est totale. La masse cristalline très dure peut être fondue au B. M.; par refroidissement, elle cristallise instantanément.

Etant donné la grande solubilité de ce composé dans la plupart des solvants, il est difficile de le purifier par cristallisation.

On obtient ce composé à l'état pur en utilisant des quantités équimoléculaires de carbamate de méthyle et de N-dichlorocarbamate de méthyle pesées avec précision.

Propriétés. — Cristaux incolores fondant à 32° (au tube effilé), très stables en flacon bouché, très solubles dans les solvants organiques usuels, très solubles dans l'eau.

Stabilité des solutions aqueuses. — La stabilité des solutions aqueuses de N-chlorocarbamate de méthyle a été déterminée 1°) en milieu neutre; 2°) en milieu alcalin; 3°) en milieu acétique; 4°) en milieu bicarbonaté.

Quatre échantillons de 1 gramme environ de N-chlorocarbamate de méthyle sont dissous dans 100 cc. d'eau chacun. Dans le premier récipient, on ajoute 1 gr. 700 de bicarbonate de potassium, dans le second 0 cc. 5 d'acide acétique, dans le troisième 15 cc. de soude N/10.

On titre par iodométrie le pouvoir oxydant de chacune des solutions en fonction du temps sur une prise d'essai de 5 cc.

Après seize jours de contact on a retrouvé 17 % de chlore actif en milieu bicarbonaté, 60 % en milieu acétique, 40 % en milieu alcalin et neutre.

La solution aqueuse fraîchement préparée de N-chlorocarbamate de méthyle ne donne pas de précipité à froid avec le nitrate d'argent. Le précipité de chlorure d'argent apparaît lentement si l'on chauffe.

Analyse: trouvé %: Cl 32.2; calculé %: Cl, 32,4 pour $C^2H^4N^2Cl$.

P. M. déterminé par iodométrie: trouvé : 110; calculé: 109,5.

2) N-CHLOROCARBAMATE D'ETHYLE

$C_2H_5O.CONHCl$ ($C_2H_5O_2NCl$) = 123,5.

On dissout 8 gr. 5 (1/10^e de molécule) de carbamate d'éthyle dans 15 gr. (1/10^e de molécule) de N-dichlorocarbamate d'éthyle. Lorsque la dissolution est terminée, la solution primitivement jaune s'éclaircit progressivement et devient presque incolore. La réaction est terminée, les rendements sont théoriques.

Propriétés. — Huile incolore bouillant à 68°-70° sous 20 m/m et décrite par LAUTENSCHLAGER (1).

3) *N-CHLOROCARBAMATE DE β -CHLOROETHYLE*



A 19 gr. (1/10^e de molécule) de dichlorocarbamate de β chloroéthyle on ajoute 12 gr. (1/10^e de molécule) de carbamate de β -chloroéthyle.

On chauffe au B. M. le mélange des deux corps afin de dissoudre le carbamate dans son dérivé N-dichloré. La dissolution terminée on laisse refroidir. Après quelques heures le dérivé N-monochloré précipite. Les rendements sont quantitatifs.

Propriétés. — Pf = 42°. Composé très soluble dans l'éther, l'alcool, la plupart des solvants organiques, soluble dans les solutions alcalines, peu soluble dans l'eau.

Titrage iodométrique. — Une prise d'essai est dissoute dans quelques cc. d'acide acétique, on ajoute un excès d'iode de potassium et titre l'iode libéré au moyen de l'hypo-sulfite de sodium N/10. Les résultats obtenus sont théoriques.

Dosage du chlore total. — Après réduction du chlore actif au moyen de bisulfite de sodium, on saponifie le chlore en β par chauffage au B. M. pendant deux heures en présence d'un excès de soude N et en tube scellé; on dose l'acide chlorhydrique en solution par la méthode de Charpentier-Volhard.

Chlore % : trouvé, 44,6; calculé, 44,9 pour $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$.

Préparation du benzaldicarbamate de méthyle. — Ce composé s'obtient par action du N-chlorocarbamate de méthyle sur une solution étherée d'aldéhyde benzoïque.

(1) Loc. cit.

On dissout 2 gr. 1 d'aldéhyde benzoïque dans 10 cc. d'éther; à cette solution on ajoute 4 gr. 5 de N-chlorocarbamate de méthyle.

Après quelques heures de contact, la réaction s'effectue. Il se produit un échauffement notable et un dégagement abondant de gaz à odeur de chlore; on observe une prise en masse. La masse cristalline est purifiée dans le benzène bouillant.

Propriétés. — $Pf = 178^{\circ}5$. Il s'agit de benzaldicarbamate de méthyle que l'on a identifié en le préparant par la voie classique.

Le mécanisme de cette réaction se conçoit aisément. Dans un premier temps le N-chlorocarbamate de méthyle attaque l'éther. Il se produit du carbamate de méthyle qui se condense avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique produit dans la première réaction.

Préparation de l'acétylcarbamate de méthyle. — Ce composé est obtenu par action du chlorure d'acétyle sur le N-chlorocarbamate de méthyle.

On dissout 4 grammes de N-chlorocarbamate de méthyle dans 5 cc. de chlorure d'acétyle. On laisse en contact deux heures, puis on chauffe au B. M. pour éliminer l'excès de chlorure d'acétyle; on observe un dégagement de chlore.

Par refroidissement, la solution se prend en masse cristalline parfaitement blanche. Les rendements sont théoriques.

Propriétés. — $Pf = 91^{\circ}$. Cristaux solubles dans l'eau, qui l'hydrolyse rapidement, et dans l'alcool, moins solubles dans l'éther, peu solubles dans l'éther de pétrole.

Analyse. Indice de saponification. — Une prise d'essai dissoute dans l'eau est hydrolysée par chauffage de quelques minutes avec un excès de soude N/10. On titre l'excès de soude utilisée.

P. M.: trouvé, 112; calculé: 117 pour $C_8H_9O_2N$

SELS DES N-MONOCHLOROCARBAMATES

1) SEL DE SODIUM DU N-CHLOROCARBAMATE DE METHYLE



On dissout 21 gr. 9 ($1/5^\circ$ de molécule) de N-chlorocarbamate de méthyle dans 500 cc. d'éther. On verse progressivement dans cette solution 4 gr. 6 de sodium ($1/5^\circ$ de molécule) dissous dans 40 cc. d'alcool absolu. On agite : le sel se forme immédiatement. On laisse en contact dix minutes, puis on jette l'abondant précipité sur Buchner. Après essorage et lavage à deux reprises avec de l'éther, on laisse sécher le produit sur du papier buvard.

Poids : 25 grammes. Rendements : 92 %.

Propriétés. — Composé déflagrant à 115° et ne se conservant pas à l'état de pureté; après cinq à six heures en flacon, il se décompose spontanément en émettant des fumées blanches lacrymogènes et laissant un résidu de chlorure de sodium.

On peut le conserver plus longtemps en le laissant à l'air ou le préparant à partir d'alcool à 95° , mais son titre chlorométrique s'abaisse progressivement.

Solubilités. — Très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu à froid en donnant des solutions légèrement opalescentes, insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole, le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Analyse: dosage du chlore. — Un poids connu de sel en solution aqueuse est décomposé par un léger excès de bisulfite de sodium. Le chlore est ensuite dosé par la méthode de Charpentier-Volhard. Trouvé : Cl % 26,6 au lieu de 26,9 théorique.

Dosage du sodium. — A un poids connu de sel en solution aqueuse, on ajoute un léger excès d'acide sulfurique. On évapore d'abord au B. M., puis on chauffe pour chasser l'acide chlorhydrique et volatiliser la matière organique. On pèse le sulfate de sodium résiduel. Trouvé: Na % 18,0 au lieu de 18,3 calculé.

2) SEL D'ARGENT DU N-CHLOROCARBAMATE DE METHYLE



On dissout 5 gr. de sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle dans 100 cc. d'eau, puis on ajoute à cette solution 70 cc. d'une solution de nitrate d'argent à 10 %. On obtient immédiatement un précipité blanc abondant que l'on recueille, lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther et sèche à l'air. Rendements : 7 gr. 8 au lieu de 8 gr. 2 théoriquement.

Propriétés. — Ce composé déflagre à 40°. Cette décomposition est accompagnée de l'émission de vapeurs rousses qui, parfois, s'enflamment et d'une odeur difficile à définir; il reste un résidu métallique. Il se conserve sans altération notable plusieurs jours sous l'eau et ne semble pas subir l'action de la lumière.

Fraîchement préparé, il est facilement soluble dans l'acide nitrique à froid; il se décompose en milieu nitrique très lentement à froid, plus rapidement à chaud en donnant un précipité de chlorure d'argent. L'ammoniaque le dissout facilement.

Analyse. — Un poids connu est traité par le zinc et l'acide sulfurique; on pèse d'une part l'argent réduit et l'on titre le chlore dans le filtrat par la méthode de Charpentier-Volhard.

Trouvé % : Cl, 163; Ag, 49,8.

Calculé % : Cl, 16,4; Ag, 49,9 pour $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NClAg}$.

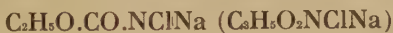
AUTRES SELS DU N-CHLOROCARBAMATE DE MÉTHYLE.

La solution aqueuse du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle donne des précipités avec un assez grand nombre de solutions salines des métaux lourds.

Les sels cuivriques se comportent d'une façon particulière; lorsqu'on mélange une solution aqueuse de sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle avec une solution d'acétate ou de sulfate cuivrique, on n'observe pas d'abord de précipité, puis il se forme lentement un précipité noir qui devient vite abondant, d'apparence analogue à celui qu'on obtient lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution de sulfate de cuivre ammoniacale.

Le composé n'a pas été analysé.

SEL DE SODIUM DU N-CHLOROCARBAMATE D'ÉTHYLE



On prend 24 gr. ($1/5^{\circ}$ molécule) de N-chlorocarbamate d'éthyle que l'on dissout dans 400 cc. d'éther. On ajoute une solution (50 cc.) d'alcoolate de sodium dans l'alcool absolu renfermant 4 gr. 600 de sodium ($1/5^{\circ}$ molécule) : le sel de sodium du N-chlorocarbamate d'éthyle précipite; on ajoute encore 100 cc. d'éther, pour parfaire la précipitation.

Le sel est recueilli sur Buchner et lavé à l'éther.

Propriétés. — Composé déflagrant à 140° , soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène.

Analyse : 1°) Dosage du chlore actif. — Une prise d'essai dissoute dans l'eau est additionnée d'un excès d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 10 % et d'acide acétique. On titre l'iode libéré; les résultats obtenus sont quantitatifs.

2°) Dosage du sodium. — Une prise d'essai est calcinée en présence d'acide sulfurique. On pèse le sulfate de sodium résiduel : trouvé Na % 15,5 au lieu de 15,80 calculé.

SEL DE SODIUM DU N-CHLOROCARBAMATE
DE β -CHLOROETHYLE



On dissout 8 gr. de N-chlorocarbamate de β . chloro-éthyle dans 300 cc. d'éther. On ajoute progressivement 1 gr. 1 de sodium dissous dans 20 cc. d'alcool absolu; le sel se forme rapidement. L'adjonction d'alcoolate terminé, on abandonne 10 minutes, puis ajoute 100 cc. d'éther. Le précipité parfaitement blanc est recueilli sur Buchner, lavé à l'éther, puis séché à l'air sur papier buvard.

Propriétés. — Composé déflagrant à 75°-80° et s'altérant assez rapidement, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool absolu en abandonnant progressivement du chlorure de sodium.

Analyse. — 1°) *Dosage du chlore actif.* — Un poids connu de sel en solution aqueuse est décomposé par un léger excès de bisulfite de sodium. Après hydrolyse du produit comme précédemment en tube scellé, le chlore total est dosé par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD.

Trouvé % : Cl, 38,9 au lieu de 39,4 pour $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_2\text{Na}$.

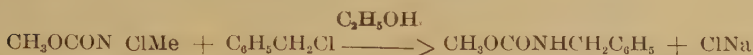
2°) *Dosage du sodium.* — A un poids connu de sel en solution aqueuse, on ajoute un léger excès d'acide sulfurique. On évapore d'abord au B. M., puis on chauffe pour chasser l'acide chlorhydrique et volatiliser la matière organique; le sulfate de sodium résiduel est pesé.

Trouvé Na %, 12,4 au lieu de 12,80 calculé.

Les chiffres trouvés sont notablement différents de ceux fournis par le calcul, l'analyse ayant porté sur un sel difficile à sécher complètement.

CONSTITUTION DES SELS DES N-CHLOROCARBAMATES

Action du chlorure de benzyle sur les sels de sodium et d'argent du N-chlorocarbamate de méthyle.



On dissout 6 gr. 5 de sel de sodium du N. chlorocarbamate de méthyle dans 60 cc. d'alcool absolu, on ajoute 7 gr. de chlorure de benzyle et on laisse au repos; un précipité de chlorure de sodium se forme lentement.

Après quelques heures de contact, on porte la solution à l'ébullition : le chlore actif est réduit par l'alcool. On filtre pour éliminer le chlorure de sodium.

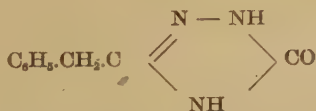
On évapore à siccité et on élimine l'excès de chlorure de sodium restant par lavage à l'eau. Le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool à 50°; il fond à 65°; il a été identifié avec le benzylcarbamate de méthyle (épreuve du point de fusion du mélange).

En remplaçant le sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle par celui d'argent on arrive à un résultat identique; l'opération est plus longue et s'effectue à chaud par suite de la faible solubilité du sel d'argent dans l'alcool.

PROPRIETES DU SEL DE SODIUM DES N-CHLOROCARBAMATES

A) REACTIONS DE DESHYDROGENATION.

1) *Préparation du benzyltriazol.* — Par action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur la semi carbazone de l'acide phénylpyruvique :



On prend 4 gr. 40 (1/50^e molécule) de semicarbazone

de l'acide phénylpyruvique que l'on dissout dans la quantité théorique de soude N/2 en présence de phénolphtaléine ; on mélange avec une solution de 2 gr. 200 de N-chlorocarbamate de méthyle (1/50^e molécule) dans 40 cc. de soude N/2 (1/50^e molécule). Un précipité cristallin se forme lentement. On peut hâter sa formation en portant la solution à l'ébullition.

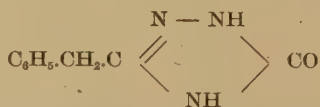
Poids recueilli : 3 gr. 2; théorie : 3 gr. 54.

Le filtrat traité par l'acide chlorhydrique abandonne un peu de semicarbazone non transformée et fournit un abondant dégagement de gaz carbonique.

Propriétés. — Après purification dans l'alcool à 60°, le composé fond à 155°; il a été identifié avec le benzyltriazol obtenu par J. BOUGAULT en traitant la même semicarbazone par l'iode en milieu bicarbonaté (épreuve du point de fusion du mélange).

Dosage d'azote. — Théorie 23,72. Trouvé : 23,60.

2) *Préparation du phényléthyltriazol.* — Par action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur la semi-carbazone de l'acide benzylpyruvique.



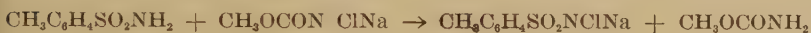
On prend 5 gr. 7 (1/50^e molécule) de semi-carbazone de l'acide benzylpyruvique que l'on dissout dans la quantité théorique de soude N/2 en présence de phénolphtaléine. On ajoute la solution de 2 gr. 200 de N-chlorocarbamate de méthyle (1/50^e molécule) dans 40 cc. de soude N/2 (1/50^e molécule). Un précipité cristallin se dépose lentement. Après 24 heures de contact, 3 gr. 2 de précipité est recueilli.

Propriétés. — Après purification dans l'alcool à 60° le composé fond à 191°; il a été identifié avec le phényl-

éthyltriazol obtenu par M. J. BOUGAULT en traitant la même semicarbazone par l'iode en milieu bicarbonaté (épreuve du point de fusion du mélange).

B. — REACTION DE DOUBLE DECOMPOSITION.

Action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur le p. toluène sulfamide.



On prend 6 gr. de p. toluène sulfamide que l'on dissout partiellement à chaud dans 50 cc. de benzène; on ajoute 5 gr. 5 de sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle et on chauffe 20 minutes au B. M.

Après refroidissement, on filtre le sel de sodium du p. toluène sulfamide chloré. Le filtrat est additionné de son volume d'éther pour précipiter le sel de sodium du sulfamide chloré resté en solution. Après filtration, le filtrat évaporé à l'air libre ou dans le vide abandonne le carbamate de méthyle.

Titrage iodométrique du sel de sodium du p. sulfamide chloré.

Une prise d'essai dissoute dans l'eau est additionnée d'un excès d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 15 % et d'acide acétique. On titre l'iode libéré.

P. M. : trouvé 226 au lieu de 227,5.

REACTIONS DE CONDENSATION.

1) Préparation de l'uréocarbonate de méthyle



Par action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur le formiamide.

Dans 40 cc. de benzène on introduit 2 gr. 500 de formiamide et 6 gr. 500 du sel de sodium du N-chlorocarbamate

de méthyle fraîchement préparé. Le sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle se dissout dans le formiamide en donnant une masse pâteuse. On chauffe légèrement pour amorcer la réaction qui se poursuit régulièrement. Après refroidissement on élimine le benzène par filtration, on sèche le résidu et on le reprend par 50 cc. d'eau à ébullition. Par refroidissement, 2 gr. 5 d'uréocarbonate de méthyle précipite. Rendement % = 38.

Propriétés. — Pf = 208° (décomposition). — Identifié avec l'uréocarbonate de méthyle obtenu suivant la technique indiquée par BEHAL (1) en faisant passer un courant d'acide cyanique dans l'alcool méthylique (épreuve du point de fusion du mélange).

2) Préparation du méthyluréocarbonate de méthyle



Action du sel de sodium du N-chlorocarbonate de méthyle sur l'acétamide.

On prend 1 gr. 5 d'acétamide que l'on dissout partiellement dans 30 cc. de benzène bouillant. On ajoute 5 gr. de sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle fraîchement préparé.

On chauffe au B. M. pour amorcer la réaction qui se déclenche rapidement et se poursuit très régulièrement durant quelques minutes sans que le benzène se colore notablement. On filtre à chaud pour éliminer le chlorure de sodium; le filtrat abandonne par refroidissement de beaux cristaux de méthyluréocarbonate de méthyle.

L'allophanate est purifié dans 10 fois son poids d'eau d'où il cristallise très lentement.

Propriétés. — Pf = 164°5. Corps identifié avec celui obtenu par MAUGUIN en faisant réagir l'acétamide bromé

(1) BEHAL. *Bull. Soc. Chim.*, 1919 — 25 — 474.

sodé sur le carbamate de méthyle. L'hydrolyse du méthyluréocarbonate de méthyle au moyen de l'acide chlorhydrique en tube scellé à 130° conduit au chlorhydrate de méthylamine.

Dosage d'azote : théorie : 21,21 — trouvé : 21,15.

3) Diéthylméthyluréocarbonate de méthyle



On l'obtient par action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur le diéthylacétamide.

On prend 4 gr. de diéthylacétamide que l'on dissout à chaud dans 50 cc. de benzène. On ajoute 5 gr. de sel de sodium du N-monochlorocarbamate de méthyle fraîchement préparé. La réaction commence au bout de une à deux minutes; on la laisse se poursuivre sans chauffer durant environ 15 minutes puis on chauffe au B. M. avec réfrigérant ascendant 10 minutes. On filtre sur Buchner pour éliminer le chlorure de sodium. La solution benzénique est évaporée à siccité au B. M.; le résidu est repris par 30 cc. d'eau bouillante qui dissout le chlorure de sodium et une partie du diéthylméthyluréocarbonate de méthyle qui cristallise par refroidissement. Poids : 4 gr. 4 — théorie : 6 gr. 5. Rendement 67 %.

Propriétés. — Composé fondant à 65°, peu soluble dans l'eau même à l'ébullition, soluble à 7,5 environ dans l'alcool à 50°, assez soluble dans le benzène.

Analyse. — L'hydrolyse en tube scellé à 150° au moyen de l'acide chlorhydrique concentré conduit au chlorhydrate de diéthylméthylamine caractérisé seulement par une réaction générale de la fonction amine primaire, celle d'Hofmann : formation de carbylamine d'odeur pénétrante et nauséuse.

Dosage d'azote. — Théorie : 14,88 — trouvé : 14,69.

Ethoxyméthyluréocarbonate de méthyle



On l'obtient par action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur l'éthoxyacétamide.

On prend 18 gr. d'éthoxyacétamide que l'on dissout dans 50 cc. de benzène. On ajoute 25 gr. de sel de sodium du N-monochlorocarbamate de méthyle fraîchement préparé. La réaction s'effectue presque instantanément sans qu'on ait besoin de chauffer. Elle est violente et brève; on refroidit dans un courant d'eau.

On chasse alors par distillation une partie du benzène, environ 150 cc. : prise en masse par refroidissement; on filtre, essore, sèche et purifie l'éthoxyméthyluréocarbonate de méthyle dans 100 cc. d'eau bouillante qui dissout le chlorure de sodium. Par refroidissement l'éther uréocarbonique précipite.

Poids 19 gr. — théorie 30 gr. 7 — Rendement % = 63.

Propriétés. — Cristaux fondant à 100°, très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles à froid, solubles dans l'alcool à 95°, l'éther, le benzène à chaud, l'acétone, insolubles dans l'éther de pétrole.

Analyse : trouvé % : C, 40,7; H, 6,81; N, 15,7.

Calculé % : C, 40,9; H, 6,81; N, 15,9 pour
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$

L'hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique concentré à 130° conduit à l'éthoxyméthylamine caractérisée par la formation de carbylamine.

Ethoxyméthylcarbamyldemicarbazide



On l'obtient par action de l'hydrate d'hydrazine sur l'éthoxyméthyluréocarbonate de méthyle.

On prend 4 gr. 5 d'éthoxyméthyluréocarbonate de méthyle que l'on dissout dans 30 cc. d'alcool à 30°; on ajoute

5 cc. d'une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine à 50 % et on chauffe au B. M. pendant 2 h. 30.

On évapore ensuite la solution jusqu'à environ 10 cc. Par refroidissement on obtient un abondant précipité d'éthoxyméthylcarbamyl-4 semicarbazide.

Propriétés. — Composé fondant à 132°, assez soluble dans l'eau même à froid, peu soluble dans le benzène d'où on peut le faire recristalliser.

Analyse : Trouvé % : N, 31,4 au lieu de 31,8 pour $C_8H_{12}O_3N_4$.

Ethoxyméthylcarbamylsemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque



On dissout à chaud 0 gr. 500 d'éthoxyméthylcarbamylsemicarbazide dans 15 cc. d'alcool à 95°, on ajoute 0 cc. 5 d'aldéhyde benzoïque et on laisse au repos. Par refroidissement l'éthoxyméthylsemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque précipite.

Propriétés. — Aiguilles feutrées (Pf = 167°), peu solubles dans les solvants organiques.

Dosage d'azote. — Théorie : 21,21 — trouvé : 21,03.

Benzyluréocarbonate de méthyle



On l'obtient par action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur le phénylacétamide.

a) *En milieu benzénique.*

On prend 4 gr. 200 de phénylacétamide que l'on dissout dans 100 cc. de benzène. On ajoute 5 gr. du sel de sodium du N-monochlorocarbamate de méthyle fraîchement préparé. On chauffe pour amorcer la réaction qui ne commence qu'à l'ébullition et se poursuit ensuite assez vivement. On continue le chauffage au B. M. 15 minutes et on

filtre à chaud. La solution benzénique est évaporée à siccité, reprise par 200 cc. d'eau bouillante qui dissolvent une partie du benzyluréocarbonate de méthyle et l'abandonne par refroidissement. Le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool à 80°.

Poids : 3 gr. 7 — théorie 6 gr. 4. Rendement % = 53.

Propriétés. — Composé fondant à 133,5, soluble dans le benzène, très peu soluble dans l'eau même à chaud (env. 0,8 à 1 % à l'ébullition), soluble à chaud dans l'alcool à 80°, peu soluble à froid.

Dosage d'azote. — Théorie : 13,46. Trouvé : 13,20.

Hydrolyse. — L'hydrolyse effectuée en tube scellé à 130° au moyen de l'acide chlorhydrique concentré conduit à une amine primaire, la benzylamine, que l'on caractérise par la réaction d'Hofmann (formation de carbylamine).

b) *En milieu aqueux.*

On prend 4 gr. 5 de phénylacétamide qu'on dissout à l'ébullition dans 100 cc. d'eau. A la solution chaude on ajoute 4 gr. 5 de N-chlorocarbamate de méthyle (1/25^e molécule) dissous dans 40 cc. de soude N/1 (1/25^e molécule). On porte à l'ébullition 5 minutes : un abondant précipité se forme renfermant un peu de phénylacétamide que l'on élimine par traitement avec 60 cc. d'eau bouillante et filtration à chaud.

La partie insoluble est constituée par le benzyluréocarbonate de méthyle que l'on a identifié avec le produit provenant de la même réaction effectué en milieu benzénique.

Poids : 4 gr. Rendement % = 58,8.

Préparation de la benzylurée



On l'obtient par hydrolyse du benzyluréocarbonate de méthyle au moyen du carbonate de sodium.

Dans 20 cc. d'eau on ajoute 1 gr. de benzyluréocarbonate

de méthyle et 2 gr. de carbonate de sodium cristallisé. On chauffe au R. A. pendant une heure : la dissolution est complète; on filtre, on neutralise par un léger excès d'acide chlorhydrique et on réduit le filtrat au B. M. jusqu'à 20 cc. environ. Par refroidissement, de grandes aiguilles se séparent. Ce composé fondant à 147°5 a été identifié avec la benzylurée (épreuve du point de fusion du mélange).

Benzylbiuret



On le prépare par action de l'ammoniaque sur le benzyluréocarbonate de méthyle.

On prend 0 gr. 5 de benzyluréocarbonate de méthyle que l'on chauffe au B. M. en tube scellé pendant 35 minutes avec 5 cc. d'ammoniaque concentrée. Par refroidissement on obtient un abondant précipité de benzylbiuret. Rendement % : 87.

Propriétés. — Composé fondant à 173°, peu soluble à froid dans les solvants organiques usuels, assez soluble à chaud dans l'alcool à 95°.

Dosage d'azote. — Théorie 21,75. Trouvé 21,6.

Benzylcarbamylsemicarbazide



On l'obtient par action de l'hydrate d'hydrazine sur le benzyluréocarbonate de méthyle.

On chauffe au B. M. en tube scellé pendant 45 minutes un mélange de 10 cc. d'eau, 1 gr. de benzyluréocarbonate de méthyle et 0 cc. 8 d'hydrate d'hydrazine à 50 %.

Après refroidissement on recueille 0,800 d'hydrazide. Rendement: 80 %.

Propriétés. — Cristaux fondant à 171°, peu solubles dans les solvants usuels à froid, insolubles dans l'eau et les acides.

Analyse : Trouvé N % 26,55 au lieu 26,9 pour $C_6H_{12}O_2N_4$.

Benzylcarbamyldemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque



On prend 0 gr. 5 de benzylcarbamyldemicarbazide que l'on dissout dans 20 cc. d'alcool à 95°. On ajoute 0 cc. 5 d'aldéhyde benzoïque. Par refroidissement la benzylcarbamyldemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque précipite.

Propriétés. — Composé fondant à 194°, peu soluble dans les solvants organiques.

Dosage d'azote. — Théorie: 18,9; trouvé 18,7.

D'une façon analogue on a préparé les benzylcarbamyldemicarbazones de :

l'acétone :



l'aldéhyde anisique :

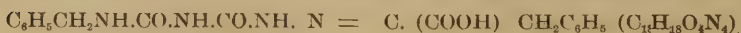


l'aldéhyde cuminique :



Tous ces composés s'hydrolysent facilement sous l'action des acides dilués en régénérant l'aldéhyde.

Benzylcarbamyldemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.



On prend 1 gr. 800 de benzylcarbamyldemicarbazide que l'on dissout à l'ébullition dans 40 cc. d'eau acidulée par 1 cc. d'acide acétique. On ajoute à cette solution chaude une solution de 1 gr. 900 de phénylpyruvate de sodium dans 20 cc. d'eau chaude : un précipité abondant se forme instantanément. On abandonne 12 h. et on filtre à chaud la

benzylcarbamylsemicarbazone de l'acide phénylpyruvique;
poids : 2 gr. 500.

Propriétés. — Composé fondant à 204°, soluble dans les alcalis et le carbonate de sodium, soluble dans l'alcool à chaud, peu soluble à froid.

Dosage d'azote. — Théorie : 15,81. Trouvé : 15,65.

P. M. déterminé par acidimétrie : trouvé 357 au lieu de 354 théorie.

Préparation du phényluréocarbonate de méthyle



Action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur le benzamide.

1.) en milieu benzénique.

On prend 3 gr. 5 de benzamide que l'on dissout à chaud dans 50 cc. de benzène. On ajoute 5 grammes de sel de sodium du N-monochlorocarbamate de méthyle fraîchement préparé. On chauffe au B-M pour amorcer la réaction qui ne tarde pas à devenir tumultueuse. On arrête le chauffage et on laisse la réaction s'achever. On filtre à chaud pour éliminer le chlorure de sodium. Le filtrat coloré en jaune laisse déposer par refroidissement des cristaux que l'on recueille.

Propriétés. — Purifié dans l'eau bouillante dans laquelle il est peu soluble, l'uréocarbonate constitue des cristaux. Il fond à 142°5; il est peu soluble dans le benzène froid, soluble à chaud, soluble dans l'alcool à chaud.

L'hydrolyse effectuée en tube scellé à 140° au moyen de l'acide chlorhydrique concentré conduit au chlorhydrate d'aniline que l'on a identifié par la réaction de Runge (formation de mauvéine). Ce composé a déjà été obtenu par DIELS et GOLLMANN (1) en traitant une solution étherée de carbométhoxyisocyanate par l'aniline.

(1) DIELS et GOLLMANN. Ber., 1911 — 44 — 3163.



Dosage d'azote. — Théorie: 14,43; trouvé: 14,20.

2.) *En milieu aqueux.*

On prend 11 gr. de benzamide que l'on dissout à chaud dans 100 cc. d'eau. On ajoute à la solution chaude 11 gr. de N-chlorocarbamate de méthyle (1/10^e de molécule) dissous dans 100 cc. de soude N/1 (1/10^e de molécule). Immédiatement après le mélange, on refroidit sous un courant d'eau afin de tempérer la réaction; le phényluréocarbonate de méthyle précipite coloré en jaune. Purification dans l'alcool à 60°.

Composé fondant à 142°5 que l'on a identifié avec le phényluréocarbonate de méthyle obtenu en milieu benzénique (épreuve du point de fusion du mélange).

Préparation de la phénylurée



Action du carbonate de sodium sur le phényluréocarbonate de méthyle.

On chauffe 40 minutes au R. A. 1 gr. de phényluréocarbonate de méthyle avec 2 gr. de carbonate de sodium dans 20 cc. d'eau. Par refroidissement on obtient 0 gr. 600 de phénylurée en belles lamelles fondant à 146° que l'on a identifiée avec la phénylurée (épreuve du point de fusion du mélange).

Phénylbiuret



On l'obtient par action de l'ammoniaque sur le phényluréocarbonate de méthyle.

On chauffe au B. M. en tube scellé pendant une heure 1 gramme de phényluréocarbonate de méthyle avec 7 cc. d'ammoniaque concentrée. Par refroidissement on recueille 0 gr. 800 de phénylbiuret.

Propriétés. — Composé fondant à 176°, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool à 95° et l'éther.

Phénylcarbamylsemicarbazide



Action de l'hydrate d'hydrazine à 50 % sur le phényluréocarbonate de méthyle.

A 15 cc. d'eau, additionnée de 5 cc. d'alcool à 95° on ajoute 4 gr. de phényluréocarbonate de méthyle et 4 cc. d'hydrate d'hydrazine à 50 %.

On chauffe au B. M. en tube scellé pendant 2 h. 15. Il est bon d'opérer en milieu légèrement alcoolique afin d'éviter le déplacement du radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ sous forme d'aniline.

On recueille par refroidissement 2 gr. 5 environ de phénylcarbamylsemicarbazide. La solution aqueuse présentant une forte odeur d'aniline est épuisée à l'éther qui extrait environ 1 gr. 2 de ce composé.

Propriétés. — Composé fondant à 228°, peu soluble à froid dans les solvants organiques usuels, insoluble dans l'eau.

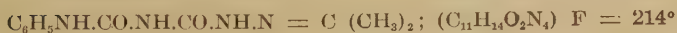
Dosage d'azote. — Théorie: 28,86; trouvé: 28,70.

Phénylcarbamylsemicarbazones

La phénylcarbamylsemicarbazide étant dissoute à chaud dans l'alcool à 95°, on ajoute un léger excès d'aldéhyde ou de cétone; par refroidissement la combinaison précipite.

Phénylcarbamylsemicarbazones de :

l'acétone:



l'aldéhyde benzoïque:



l'aldéhyde anisique:



l'acétophénone:



La combinaison avec l'acétophénone s'effectue très lentement et demande environ trois jours.

Propriétés. — Ces composés sont facilement hydrolysés par les acides dilués à chaud en régénérant l'aldéhyde ou l'acétone; leurs points de fusions assez voisins montrent que la phénylcarbamyldemicarbazide ne peut être commodément utilisée pour la caractérisation des aldéhydes ou des cétones.

Di (Benzylcarbamyldemicarbazide)



Ce composé semble résulter de l'action de l'amalgame de sodium sur les benzylcarbomylsemicarbazones; on l'a obtenu à partir:

1) de la phénylcarbamyldemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque.

On dissout 0 gr. 600 du produit dans 35 cc. d'alcool à 60°, on ajoute 10 grammes d'amalgame de sodium à 3 % et on chauffe au B. M. jusqu'à ce que l'amalgame soit décomposé; on filtre. Par refroidissement, le filtrat laisse déposer un abondant précipité.

Propriétés. — Cristaux fondant à 263°, très peu solubles dans la plupart des réactifs usuels. Composé neutre ne se combinant plus avec les aldéhydes.

2) de la phénylcarbamyldemicarbazone de l'acétone:

On dissout 1 gr. 400 du produit dans 50 cc. d'alcool à 70°. On ajoute 20 grammes d'amalgame de sodium à 3 % et on chauffe au B. M. pendant l'hydrogénation qui dure environ 1 heure. On ajoute environ 20 cc. d'eau au cours de l'opération. On filtre. Par refroidissement, le filtrat abandonne un abondant précipité. Poids 0 gr. 700.

Propriétés. — Composé fondant à 263°5 identifié avec le produit d'hydrogénation de la phénylcarbamyl-4 semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque (épreuve du point de fusion du mélange).

Analyse: trouvé % : C. 49,46; H. 4,85; N. 28,80.

calculé % : C. 49,74; H. 4,66; N. 29,01 pour



Nicotyluréocarbonate de méthyle



On l'obtient par action du N-monochlorocarbamate de méthyle sur l'amide nicotique.

On prend 3 gr. 700 d'amide nicotique qu'on dissout en partie dans 50 cc. de benzène bouillant. On ajoute 5 grammes de sel de sodium du N-monochlorocarbamate de méthyle fraîchement préparé et on porte à l'ébullition au réfrigérant ascendant. La réaction commence après quelques instants et se poursuit assez tumultueusement; la solution benzénique se colore assez fortement en brun. On chauffe 15 minutes pour parfaire la réaction et on filtre. Il reste sur le filtre un résidu important coloré en jaune que l'on traite d'abord au B. M. par 30 cc. d'eau pour dissoudre le chlorure de sodium.

L'uréocarbonate est purifié par cristallisation dans l'alcool à 95°; volume utilisé : 200 cc.

Poids du précipité: 4 gr. — Théorie: 6 gr. 2. — Rendement % = 64.

Propriétés. — Cristaux légèrement colorés en jaune fondant à 218°, peu solubles dans la plupart des solvants organiques et l'eau; l'alcool à 95° en dissout environ 2 à 2,5 % à l'ébullition et 0,5 à 16°. Il est soluble dans les solutions acides même très diluées.

Analyse. — L'hydrolyse en tube scellé à 160° au moyen

de l'acide chlorhydrique à 50 % conduit à l'amine nicotique.

Dosage d'azoté. — Théorie: 21,58; trouvé: 21,42.

Chlorométhyluréocarbonate de méthyle



On le prépare par action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur le chloroacétamide.

On prend 4 gr. 5 de chloroacétamide que l'on met en suspension dans 60 cc. de benzène; on ajoute 7 gr. de sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle fraîchement préparé. Les produits paraissant insolubles dans le benzène, on chauffe au B. M. La réaction commence et se poursuit régulièrement; on chauffe environ trente minutes. Après refroidissement, on élimine le benzène par filtration. Après séchage le résidu est repris par 80 cc. d'eau à l'ébullition : le chlorométhyluréocarbonate de méthyle précipite par refroidissement.

La solution benzénique évaporée au B. M. laisse un résidu liquide insoluble dans l'eau, fortement oxydant; peut-être s'agit-il d'un composé issu de la réaction secondaire:



Propriétés. — Composé fondant à 168°, très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, peu soluble dans le benzène, soluble dans l'alcool à chaud.

Analyse. — *Dosage du chlore.* — On saponifie en tube scellé à 130° le chlorométhyluréocarbonate de méthyle par un excès de soude. L'acide chlorhydrique libéré est ensuite dosé par la méthode de Charpentier-Volhard. Chlore % : théorie: 21,4; trouvé: 21,70.

Action du sel de sodium du N-chlorocarbamate d'éthyle sur quelques amides.

En utilisant une technique semblable à celle décrite à

propos du sel de sodium du N-chlorocarbonate de méthyle, on a préparé quelques alcoyluréocarbonates d'éthyle à partir du sel de sodium du N-chlorocarbamate d'éthyle et de divers amides :

Diéthylméthyluréocarbonate d'éthyle



F = 40°. Obtenu à partir du diéthylacétamide.

Ethoxyméthyluréocarbonate d'éthyle



F = 82°. Obtenu à partir de l'éthoxyacétamide.

Benzyluréocarbonate d'éthyle



F = 93°. Obtenu à partir du phénylacétamide.

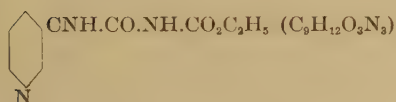
Phényluréocarbonate d'éthyle



F = 105°. Obtenu à partir du benzamide, (déjà décrit par FOLIN, loc. cit.) en faisant réagir l'aniline sur le chloroformyluréthane :



Nicotyluréocarbonate d'éthyle



F = 200°. Obtenu à partir de l'amide nicotique.

Diéthylméthyluréocarbonate de β-chloroéthyle



On l'obtient par action du sel de sodium du N-chlorocarbonate de β-chloroéthyle sur le diéthylacétamide.

On dissout 2 gr. 100 de diéthylacétamide dans 50 cc.

de benzène. On ajoute 4 grammes de sel de sodium du N-chlorocarbamate de β -chloroéthyle.

On chauffe pour amorcer la réaction qui se poursuit ensuite régulièrement; lorsqu'elle semble achevée, on poursuit le chauffage au B. M. pendant trente minutes, puis on filtre à chaud pour éliminer le chlorure de sodium. Après quarante-huit heures, une partie de l'éther uréocarbonique précipite sous forme de longues aiguilles dont l'indice de réfraction semble très voisin de celui du benzène. On concentre à 15 cc. la solution benzénique afin de récupérer l'éther uréocarbonique en solution.

Poids total recueilli: 2 gr. 8.

Propriétés. — Cristaux fondant à $108^{\circ}5$, assez solubles dans le benzène et dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Dosage du chlore. — La technique utilisée est analogue à celle décrite à propos du dosage du chlore dans le phényluréocarbonate de β -chloroéthyle.

Chlore % : théorie: 15,00; trouvé: 14,70.

Phényluréocarbonate de β -chloroéthyle



on l'obtient par action du sel de sodium du N-chlorocarbonate de chloroéthyle sur le benzamide.

On prend 2 gr. 400 de benzamide que l'on dissout partiellement à chaud dans 50 cc. de benzène. On ajoute 4 grammes de sel de sodium du N-chlorocarbamate de β -chloroéthyle fraîchement préparé. On chauffe pour amorcer la réaction qui se poursuit très régulièrement. Lorsque la réaction paraît terminée, on chauffe au B. M. pendant 15 minutes, on filtre à chaud pour éliminer le chlorure de sodium et l'on concentre par évaporation la solution benzénique à 25 cc. environ. Par refroidissement 2 gr. 500 de phényluréocarbonate de β -chloroéthyle précipitent.

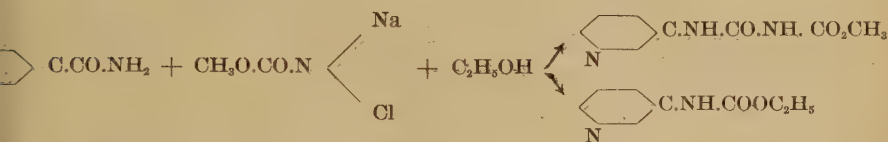
Propriétés. — Cristaux fondant à $117^{\circ}5$, solubles dans le

benzène bouillant, peu solubles à froid, solubles dans l'alcool à chaud, insolubles dans l'eau.

Analyse. — Dosage du chlore. — On saponifie en tube scellé, afin d'éviter une perte de chlore sous forme de chlorure de méthyle, un poids connu de phényluréocarbonate de β -chloroéthyle au moyen de soude N/1 et on dose l'acide chlorhydrique en solution par la méthode de Charpentier-Volhard.

Théorie: 14,6; trouvé: 14,4.

Action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur l'amide nicotique en milieu éthanol.



On dissout 3 gr. 700 d'amide nicotique dans 100 cc. d'alcool absolu. On ajoute à cette solution 5 gr. 400 de sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle fraîchement préparé.

On chauffe la solution claire au B. M. pendant trente minutes; l'alcool se colore en jaune orangé et un important précipité se dépose. Après refroidissement, le précipité est recueilli, repris par 50 cc. d'eau chaude pour dissoudre le chlorure de sodium, recueilli sur Buchner et séché.

Poids : 2 grammes. Pf = 218°. Ce composé a été identifié avec le nicotyluréocarbonate de méthyle obtenu en milieu benzénique (épreuve du point de fusion du mélange).

Le premier filtrat alcoolique est évaporé au B. M. jusqu'à 25 cc., additionné de son volume d'eau pour précipiter le nicotyluréocarbonate resté en solution et laissé au repos. Après refroidissement, on filtre et évapore la solution hydroalcoolique au B. M. à siccité.

Le résidu est dissous dans 80 cc. d'eau à l'ébullition. Par refroidissement, 2 grammes d'uréthanne cristallisent en

grandes aiguilles cotonneuses légèrement colorées en jaune que l'on peut purifier par une seconde cristallisation dans l'eau chaude.

Propriétés. — $Pf = 84^{\circ}5$ (CURTIUS et MOHR donnent 86°).

Dosage d'azote. — Théorie: 18,53; trouvé: 18,42.

REACTION D'ADDITION

Méthylcarbamyldriphénylarsine

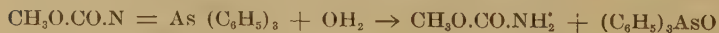


Obtention par action du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle sur la triphénylarsine.

On dissout 10 grammes de triphénylarsine dans 30 cc. de benzène. On ajoute par petites portions 7 grammes du sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle fraîchement préparé. La réaction est immédiate et exothermique. On laisse en contact dix-huit heures : un précipité abondant se forme; c'est un mélange de chlorure de sodium et de méthylcarbamyldriphénylarsine. On dissout dans le benzène bouillant et filtre pour éliminer le chlorure de sodium : cristallisation par refroidissement.

Poids: 11 gr. Rendement théorique: 12 gr. 3. Rendement % $\approx 89,4$ %.

Propriétés. — Si le refroidissement de la solution benzénique est lent, on obtient de gros cristaux ($Pf = 84^{\circ}$) solubles dans le benzène bouillant, peu solubles à froid, subissant très rapidement l'action hydrolysante de l'eau :



Chauffé longtemps (24 heures) à l'étuve à 60° ce composé abandonne un résidu d'oxyde de triphénylarsine. $Pf = 190^{\circ}$.

L'oxyde de triphénylarsine est doué de propriétés net-

tement basiques; il se dissout dans les acides en donnant deux séries de sels; précipité de sa solution acide par un alcali, il fournit d'abord l'hydroxyde $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ qui perd facilement son eau pour donner l'oxyde.

Analyse.

1.) *Action prolongée de la chaleur.* — Une prise d'essai est mise 24 heures dans l'étuve à 60° : l'hydrolyse et la sublimation de l'uréthane s'effectuent; il reste un résidu d'oxyde de triphénylarsine.

Pesée: 0,506; résidu: trouvé 0,404 au lieu de 0,422 théorie.

2.) *Action de l'eau.* — Une prise d'essai est traitée par une petite quantité d'eau à chaud. Après hydrolyse et refroidissement on filtre, on pèse l'oxyde de triphénylarsine insoluble et on évapore la solution aqueuse dans le vide pour peser l'uréthane.

Pesée : 0,753; Oxyde triphénylarsine : trouvé 0,550, calculé 0,640; Carbamate de méthyle : trouvé 0,173, calculé 0,148.

L'uréthane facile à caractériser n'est pas pur.

3.) *Dosage d'azote:* théorie: 3,69; trouvé: 4,500.

Conclusions. — Les résultats analytiques s'accordent sensiblement avec la formule proposée. Néanmoins le composé $(C_6H_5)_3As = NCO_2CH_3$ entre en grande partie dans la composition du produit fondant à 84° .

CONCLUSIONS

Au cours de cette étude sur les éthers N-chlorés de l'acide carbamique, nous avons:

1°) Donné une méthode de préparation générale et avantageuse des N-dichlorocarbamates.

2°) Montré que les N-dichlorocarbamates pouvaient se fixer sur certaines liaisons éthyléniques.

3°) Indiqué par des exemples que ces composés pouvaient être utilisés comme agent de chloration en chimie organique, leurs particularités pouvant déterminer leur choix dans certains cas.

4°) Donné une méthode de préparation générale et avantageuse des N-monochlorocarbamates.

5°) Isolé à l'état de pureté quelques sels des N-monochlorocarbamates jusqu'ici entrevus.

6°) Montré par des exemples que ces sels sont d'une stabilité suffisante pour en permettre l'utilisation:

- a) comme agent de déshydrogénation,
- b) comme agent de condensation,
- c) comme agent de synthèse.

7°) Donné une méthode de préparation générale et avantageuse des éthers uréocarboniques.

8°) Indiqué quelques propriétés des éthers uréocarboniques.

Une cinquantaine de composés nouveaux appartenant aux séries les plus diverses ont été décrits.

CONCLUSIONS GENERALES

Les trois formes d'amides primaires N-halogénés théoriquement prévisibles sont connues :

1. — *amide primaire monohalogéné* RCONHX .
2. — *alcalamide primaire halogéné* RCONXR .
3. — *amide primaire dihalogéné* RCONX_2 .

1. — *Amide primaire monohalogéné.* — Ces amides donnent des sels $\text{R.CO.N} \begin{smallmatrix} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{smallmatrix}$ relativement instables. Ces sels se scindent aisément en deux molécules, l'une stable MeX l'autre instable $\text{R.CO.N} <$ qui se réajuste, se fixe ou se dégrade. On peut traduire ce phénomène par l'équation suivante :



bien que le composé hypothétique $\text{R.CO.N} <$ n'ait jamais été isolé.

La combinaison entre le radical $\text{RCON} =$ et le composé ayant provoqué sa formation dépendra de leur nature réciproque et de l'état du milieu.

Il a été possible jusqu'ici de mettre en évidence quatre principaux modes de destruction de ces corps, susceptibles d'être encore très largement exploités.

I. — *Décomposition du sel et réajustement intramoléculaire du reste de la molécule.*

C'est la transposition d'HOFMANN, dont MAUGUIN a montré le mécanisme.

II. — *Double décomposition suivie de condensation* *Première forme.*

MAUGUIN montra que les sels de la forme $\text{R.CO.N} < \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{Na} \end{smallmatrix}$ étaient capables de provoquer des condensations sans y prendre part par un jeu de double décomposition aux dé-

pens d'hydrogène mobile. C'est ainsi que si l'on fait réagir le dérivé bromé sodé d'un amide sur le malonate d'éthyle on obtient l'éther éthylène tétracarbonique. Ce mode d'action ne semble pas avoir été généralisé.

Deuxième forme.

Faisant réagir l'acétamide bromé sodé sur le benzamide, MAUGUIN obtint non pas la benzoylméthylurée, mais un isomère l'acétylphénylurée.

La transposition de l'amide à radical le plus électronégatif a été précédée d'une double décomposition très curieuse où l'on voit le brome et le sodium migrer sur une autre molécule en conservant leur caractère originel.

Par un mécanisme comparable, faisant réagir le sel de sodium des N-chlorocarbamates sur différents amides, nous avons obtenu les éthers uréocarboniques.

III. — *Décomposition et fixation du radical divalent sans réarrangement moléculaire.*

RAPER montra que dans le cas des sels alcalins des sulfamides monochlorés, la scission peut s'effectuer sans qu'il y ait réarrangement du radical instable, si ce dernier trouve dans le milieu certains accepteurs capables d'acquiescer deux valences supplémentaires.

MANN et POPE généralisèrent dans une certaine mesure cette réaction. Toutefois l'étude des composés de cette forme à en juger par le petit nombre décrit semble ardue.

Par un mécanisme vraisemblablement analogue, nous avons pu fixer en milieu benzénique le radical $\text{CH}_2\text{CON} =$ sur la triphénylarsine.

Le sulfure d'éthyle dans les mêmes conditions réagit avec facilité; on observe la libération de chlorure de sodium; cette réaction n'a pas encore été entièrement éclaircie.

Sulfamides et uréthannes. — Dans le domaine des réactions envisagées ici, les sulfamides et les uréthannes pré-

sentent une analogie de propriétés qui les classe à part parmi les autres amides.

Les formules de ces deux classes de composés peuvent être rapprochées



L'influence respective des groupements SO_2 et CO_2 sur le caractère des dérivés substitués à l'azote de ces composés semble s'exercer dans le même sens et avec une énergie comparable.

1. — Les dérivés dihalogénés de ces deux classes de composés se fixent sur certaines oléfines.

2. — Le réajustement moléculaire des sels de ces amides monochlorés s'effectue malaisément; dans les deux cas on observe une dégradation de la molécule.

3. — La stabilité des sels des dérivés N-chlorés des sulfamides et des uréthannes est supérieure à ceux des autres amides N-halogénés.

4. — Ces sels se fixent après scission et départ d'halogénure alcalin d'une façon identique sur certains atomes susceptibles d'acquérir deux valences supplémentaires.

IV. — *Décomposition du sel et retour à l'amide* (agent de déshydrogénation).

On peut chercher à utiliser les sels des amides N-halogénés comme agent de déshydrogénation, c'est-à-dire provoquer une réaction comparable à celle qui leur a donné naissance:



Nous avons pu réaliser de telles réactions avec le sel de sodium du N-chlorocarbamate de méthyle qui a provoqué dans le cas envisagé une action comparable à celle de l'iode en milieu carbonaté.

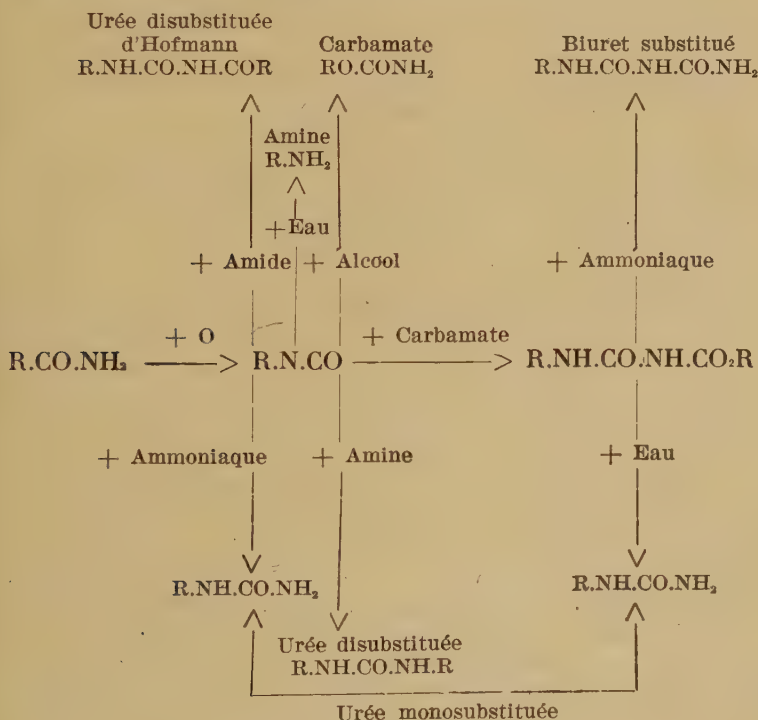
Cette forme de réaction dont l'étude est à peine esquissée paraît susceptible de rendre des services.

L'utilisation de ce nouvel agent de déshydrogénation

peut, dans certains cas, conduire à des résultats intéressants.

En résumé, ces quatre formes de réactions n'ont été exploitées que dans un relativement petit nombre de cas, tant en ce qui concerne la nature du radical **R**. CO.NXMe que la classe du corps sur lequel portera son action.

Les quelques réactions réalisées jusqu'ici et schématisées ci-dessous montrent les relations étroites liant certaines familles de composés organiques azotés.



Le rôle de l'isocyanate dérivé des amides ordinaires paraît essentiel dans les réactions envisagées. Tous ces composés dérivent les uns des autres par de simples réactions d'oxydation ou d'hydrolyse.

Il est vraisemblable que des réactions comparables s'effectuent « in vivo » réalisant des synthèses et des dégradations bien plus complexes, dans des conditions de milieux propices où l'extrême plasticité de ces composés capables de se comporter sous différentes formes isomériques peut se manifester.

Forme R.CO.NXR. — Les dérivés N-halogénés des alcalamides ne paraissent pas susceptibles de fournir de nombreux types de réactions. Ils ont perdu en grande partie leur caractère d'instabilité et la possibilité de se dissocier. Si R₁ est aromatique, la molécule se stabilisera par une réaction intramoléculaire, l'atome d'halogène migrant dans le noyau.

Forme R.CO.NX. — Certains composés de cette forme se fixent sur les oléfines. Ils peuvent aussi être utilisés comme transporteurs de chlore en chimie organique. Un grand nombre de représentants de cette classe doivent être rejetés en raison de leur instabilité. La nature du radical n'est pas indifférente.

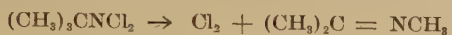
Le produit de réajustement du radical ne doit ni subir l'action du chlore, ni se combiner avec le composé sur lequel réagit son dérivé dichloré.

Nous avons montré par un certain nombre d'exemples que les N-dichlorocarbamates de méthyle et d'éthyle réunissent les conditions requises pour être utilisés comme agents de chloration : obtention facile, stabilité, degré chlorométrique élevé, état physique facilitant la manipulation.

La scission de tels corps vraisemblablement suivant la forme $R.CO.NCl_2 \rightarrow R.CO.N = + Cl_2$ s'accomplit, parfois, spontanément lorsqu'on les chauffe au voisinage de leur point d'ébullition. Un tel comportement en milieu liquide est rare. Cela tient sans doute à l'affinité du chlore pour le milieu. Le milieu est chloré par substitution et fournit le plus souvent à $R.CO.N<$ les éléments nécessaires à son réajustement. Toutefois WOSBURGH (1) signale cette forme

(1) WOSBURGH. Am. Chem. Soc., 1916 — 38 — 2081.

de décomposition à propos des triaryldichloramines; on a



Peut-être observerait-on plus fréquemment ce mode de décomposition en phase gazeuse, ce qui rapprocherait de tels corps des azides R.CO.N_3 .

COMPOSES NOUVEAUX PREPARES

	PAGES
<i>N</i> -dichlorocarbamate de β . chloroéthyle ($C_3H_4O_2NCl_3$) F = 38° ..	47
<i>N</i> -chloro. phényl-2, chloro-2, éthylcarbamate d'éthyle ($C_{11}H_{13}O_2NCl_3$) liquide	48
Phényl-2, chloro-2, éthylcarbamate d'éthyle ($C_{11}H_{14}O_2NCl$) F = 50°	49
Phényl-2 hydroxy-2 éthylcarbamate d'éthyle ($C_{11}H_{16}O_3N$) F = 85°	49
<i>N</i> -chloro (m. méthoxyphényl-2, chloro-2, méthyl-1), éthylcarbamate d'éthyle : ($C_{13}H_{17}O_3NCl_2$) liquide	51
(m. méthoxy phényl-2, chloro-2, méthyl-1) éthylcarbamate d'éthyle ($C_{13}H_{18}O_3NCl$) F = 76°	51
<i>N</i> -chloro (méthylènedioxyphényl-2-chloro-2, méthyl-1) éthylcarbamate d'éthyle ($C_{12}H_{16}O_4NCl_2$) liquide	52
(méthylènedioxyphényl-2, chloro-2, méthyl 1) éthylcarbamate d'éthyle : ($C_{13}H_{18}O_4NCl_2$) F = 114°	53
Sulfure d'éthyle tétrachloré ($C_4H_6Cl_4S$) Pe = 115° sous 15 m./m.	55
Tétrachlorocarbazol ($C_{12}H_5NCl_4$) F = 212°	56
<i>N</i> -Chlorophénylacétamide (C_8H_9ONCl) F = 120°	57
Dichloro. 2-4, dioxo-3,5 benzyl-6 triazine-1,2,4 ($C_{10}H_7O_2N_3Cl_2$) F = 119°	57
Dichloro-2,4. dioxo-3,5 phényléthyl-6 triazine-1,2,4 ($C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$) F = 130°	58
Chloro-2. benzyl-4 dioxo-3,5 benzyl-6. triazine-1,2,4 ($C_{17}H_{14}O_2N_3Cl$) F = 153°	59
Dichloro-1,3. diphényl-5 hydantoïne ($C_{16}H_{10}O_2N_2Cl_2$) F = 166° ..	59
Trichloro-2,3 (5) époxy-2,3 dihydro-2,3 indole ($C_8H_4ONCl_3$) F = 188°	60
Chloro (5) époxy-2,3 dihydro-2,3 indole (C_8H_6ONCl) F = 192° ..	61
Trichloro-2,3 (5) hydroxy-3 carbométhoxy-2 dihydro-2,3 indole ($C_9H_8O_3NCl_3$) F = 184°	62
<i>N</i> -chlorocarbamate de méthyle ($C_2H_4O_2NCl$) F = 32°	65
— (sel de sodium $C_2H_3O_2NClNa$) défl. à 115° ..	69
— (sel d'argent $C_2H_3O_2NClAg$) déflagre à 40° ..	70

<i>N</i> -chlorocarbamate de β -chloroéthyle ($C_3H_5O_2NCl_2$) F = 42°	67
— (sel de sodium: $C_3H_4O_2NCl_2Na$) défl. à 75°	71
Sel de sodium du <i>N</i> -chlorocarbamate d'éthyle ($C_3H_5O_2NClNa$) déflagre à 140°	71
Diéthylméthyluréocarbonate de méthyle ($C_8H_{16}O_3N_2$) F = 65° ..	77
— d'éthyle ($C_9H_{18}O_3N_2$) F = 40°	89
— de β chloroéthyle ($C_6H_{17}O_3N_2Cl$) F = 108°5	89
Ethoxyméthyluréocarbonate de méthyle ($C_6H_{12}O_4N_2$) F = 100° ..	77
— d'éthyle ($C_7H_{14}O_4N_2$) F = 82° ..	89
Benzyluréocarbonate de méthyle ($C_{10}H_{12}O_3N_2$) F = 133°5	79
— d'éthyle ($C_{11}H_{14}O_3N_2$) F = 93°	89
Chlorométhyluréocarbonate de méthyle ($C_4H_7O_3N_2Cl$) F = 168° ..	88
Nicotyluréocarbonate de méthyle ($C_8H_{10}O_3N_3$) F = 218°	87
— d'éthyle ($C_9H_{12}O_3N_3$) F = 200°	89
Phényluréocarbonate de β . chloroéthyle ($C_{10}H_{11}O_3N_2Cl$) F = 117°5	90
Ethoxyméthylcarbamylsemicarbazide ($C_5H_{12}O_3N_4$) F = 132°	78
Ethoxyméthylcarbamylsemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque : ($C_{12}H_{16}O_3N_4$) F = 167°	79
Benzylcarbamyl semicarbazide ($C_9H_{12}O_2N_4$) F = 171°	81
Benzylcarbamyl semicarbazones de :	
l'acétone ($C_{12}H_{16}O_2N_4$) F = 151°	82
l'aldéhyde benzoïque ($C_{16}H_{17}O_2N_4$) F = 194°	82
l'aldéhyde anisique ($C_{17}H_{18}O_3N_4$) F = 192°	82
l'aldéhyde cuminique ($C_{19}H_{22}O_2N_4$) F = 174°	82
l'acide phénylpyruvique ($C_{13}H_{15}O_4N_4$) F = 204°	82
Phénylcarbamyl semicarbazide ($C_8H_{10}O_2N_4$) F = 228°	85
Phénylcarbamylsemicarbazones de :	
l'acétone ($C_{11}H_{14}O_2N_4$) F = 214°	85
l'aldéhyde benzoïque ($C_{15}H_{14}O_2N_4$) F = 233°	85
l'aldéhyde anisique ($C_{18}H_{16}O_3N_4$) F = 215°	85
l'acétophénone ($C_{16}H_{18}O_2N_4$) F = 212°	86
Di [Phénylcarbamylsemicarbazide] ($C_{16}H_{18}O_4H_8$) F = 263°	86
Méthyl carbamyltriphénylarsine ($C_{20}H_{18}O_2NAs$) F = 84°	92

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

La transposition en chimie organique

Vu et approuvé :

Paris, le 28 Avril 1942

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL

Vu

et Permis d'imprimer :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

GILBERT GIDEL

IMPRIMERIE R. FOULON

29, Rue Deparcieux, 29

P A R I S
